Gelbildung bei Lösungen von Cellulose-Derivaten infolge Veresterung mit Dicarbonsäuren

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Peter v. Tavel

von Bern

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 8. Juni 1939.

Der Dekan:
Prof. H. Greinacher.

Gelbildung bei Lösungen von Cellulose-Derivaten infolge Veresterung mit Dicarbonsäuren

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Peter v. Tavel

von Bern

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 8. Juni 1939.

Der Dekan:
Prof. H. Greinacher.

Photomechanische Reproduktion Schüler A.G. Biel · 1939

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547622_0024

Vorliegende Arbeit wurde im organischen chemischen Institut der Universität Bern unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.R.Signer ausgeführt.

Herr Prof. Dr. R. Signer hat meiner Arbeit stets grosses Interesse entgegengebracht und mich bei den Untersuchungen mit wertvollen Ratschlägen und zahlreichen Anregungen unterstützt. Es ist mir deshalb eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und Zusammenfassung 9

Die Bedeutung der Gele in der Biologie 12

I. Kapitel. A l l g e m e i n e s ü b e r G e l e

1.) Definition und Bauprinzip der Gele 14

2.) Die Einteilung der Gele 16

3.) Die Bildung der Gele 19

1. Die Auflockerung der Festkörper 19

2. Sol-Gel Umwandlungen 26

4.) Die physikalischen Eigenschaften der Gele und ihre Beziehung zur Gelstruktur 3o

1. Mechanische Eigenschaften 3o

2. Optische Eigenschaften 32

3. Röntgeninterferenzen 34

5.) Methoden zur Bestimmung der Gelstrukturen 36

6.) Hauptvalenzgele 39

1. Begrenzt quellbares Polystyrol 39

2. Kieselsäuregele 41

3. Kunststoffe 42

II. Kapitel. N e u t r a l e C e l l u l o s e-

D i c a r b o n s ä u r e e s t e r

1.) Vorschlag für ein geeignetes Reaktionssystem 43

2.) Der Lösungszustand der Cellulose und ihrer Derivate 44

3.) Die Veresterung der Cellulose mit Dicarbonsäuren 49

4.) Hauptversuch 54

5.) Reaktionsmechanismus 55

6.) Die Gelbildung in verdünnten Lösungen 63

7.) Die Bestimmung der gebundenen Oxalsäure 66

8.) Methylcelluloseester höherer Dicarbonsäuren 69

9.) Die Veresterung von Acetylcellulose mit mehrbasischen Säuren 7o

10.) Eigenschaften der Gele 75

11.) Neutrale Cellulose-Schwefelsäureester 79

12.) Variation der Struktur der Gele von Methylcellulose-oxalsäureester 83

III. Kapitel. Die Ausführung der Versuche.

1.) Die Darstellung der Gele 86

2.) Die Darstellung der Methylcellulosen 94

3.) Die Reinigung der Lösungsmittel, Säurechloride und Basen loo

4.) Ein Extraktionsapparat für Gallerten lol

5.) Die Bestimmung der Oxalsäure in den Gelen lo4

Einleitung

und Zusammenfassung.

Die kolloidchemischen Phänomene sind in früheren Jahren hauptsächlich nach physikalischen Gesichtspunkten untersucht worden. Die chemische Struktur der Kolloidteilchen trat in den Hintergrund, wohl weil sie mit den damals bekannten Methoden nur schwer zugänglich war. Die Erscheinungen wurden mehr mit dem s p e z i e l l e n V e r t e i l u n g s z u s t a n d als mit der c h e m i s c h e n E i g e n a r t der dispergierten Stoffe in Zusammenhang gebracht. Die Besonderheit der kolloiden Lösungen schien in den grossen Phasengrenzflächen zu liegen. Bezeichnend hiefür ist z.B., dass Freundlich sein Buch über Kolloide mit "Kapillarchemie" betitelt. Letztere handelt ja von den Erscheinungen an Phasengrenzflächen (1). Viele Eigenschaften der Kolloidteilchen, deren Ursachen in der besondern chemischen Konstitution der sie aufbauenden Moleküle zu suchen ist, wurden übersehen oder konnten in ihrem Wesen nicht richtig erkannt werden.

In neuerer Zeit sind von Staudinger (2), Pauli(3), und andern die kolloiden Erscheinungen nach chemischen Gesichtspunkten untersucht worden. Im Vordergrund lag die Erforschung der chemischen Konstitution der Kolloidteilchen. Viele Phänomene, die mit den alten Anschauungen unerklärlich schienen, wurden ohne weiteres verständlich, nachdem man den chemischen Bau der Partikel erkannt hatte. So z.B. die hohe Viskosität der Lösungen von Cellulose, ihren Derivaten oder von Kautschuk. Staudinger konnte zeigen, dass sich diese Stoffe aus stäbchenförmigen Molekeln aufbauen, deren Länge das 100- und mehrfache ihrer Dicke beträgt. Es scheint verständlich, dass solche in ungeordnetem Zustand sperrige Stabmolekeln schon in verdünnten Lösungen eine viel höhere Viskosität bewirken können als kugelige Teilchen gleicher Masse.

Die Verfahren zur Strukturbestimmung der Kolloidteilchen sind prinzipiell die gleichen wie bei niedermolekularen organischen Verbindungen. Zuerst ermittelt man die chemische Konstitution der Stoffe, die die Kolloidpartikel aufbauen, mit den üblichen Methoden der analytischen Chemie. Aus ihr ergeben sich eine grosse Zahl physikalischer Eigenschaften, die zum tieferen Verständnis der kolloiden Phänomene unerlässlich sind. Teilchengestalt und -Grösse dagegen muss aus besondern physikalischen Eigenschaften (z.B. Viskosität, Sedimentation in der Ultrazentrifuge, Strömungsdoppelbrechung) berechnet werden.

Die Untersuchungen Staudingers hatten hauptsächlich die kolloiden Lösungen organischer hochpolymerer

Verbindungen zum Gegenstand. Die hierbei gewonnenen Anschauungen ergeben aber auch neue Grundlagen zum Bearbeiten anderer Gebiete der Kolloidchemie; so z.B. derjenigen der G e l e .

Die Erforschung der chemischen Struktur der Kolloidteilchen hat Staudinger veranlasst, die Kolloide neu einzuteilen (4). Ein Versuch, auch Gele nach ihrem chemischen Bauprinzip zu ordnen, ist in dieser Arbeit unternommen worden. Ihr Wesen und ihre Eigenschaften wurde mit der chemischen Konstitution in Zusammenhang gebracht.

Es gibt nur wenige Gele, deren Bau abgeklärt ist, so z.B. das begrenzt quellbare Polystyrol und Seifengele. Mit wenigen Ausnahmen gehören sie denjenigen Gelarten an, in denen die Kolloidteilchen durch homöopolare Bindungen miteinander verknüpft sind.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, ein weiteres Gel aufzufinden, dessen Struktur leicht zu ermitteln war. Dieses sollte als Modell dienen, an dem sich die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften für diesen Geltypus abklären liessen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich partiell veresterte oder verätherte Cellulosen unter geeigneten Bedingungen mit zwei- und mehrbasischen Säuren zu neutralen Estern umsetzen lassen, in denen die Säure an zwei verschiedene Cellulosekette geknüpft ist. Derartige Ester sind dreidimensionale Makromoleküle, die sich nicht lösen, aber zu

Gelen aufquellen. Ihre Struktur ist analytisch-chemisch untersucht worden. Ueber den Bildungsmechanismus verschafften einige qualitative Versuche einen Ueberblick. Weiterhin sind typische Eigenschaften dieser Gele, namentlich Quellungserscheinungen beschrieben. Zum Schluss wird auf Beziehungen zwischen Eigenschaften und Gelstruktur hingewiesen, die zweckmässig an diesen Modellsubstanzen geklärt werden können.

Die Bedeutung der Gele in der Biologie.

Zahlreiche biologische Probleme sind mit der Aufklärung der Struktur und der Eigenschaften der Gele verknüpft.(5) Der Bau der meisten Gele, die den Biologen interessieren, ist noch nicht bekannt. Bevor dies möglich ist, diesen aufzuklären muss die Kenntnis über Gele im allgemeinen vertieft werden.

Die Natur benutzt Gallerten zum Aufbau vieler Teile der Lebewesen, offenbar weil diese eine selbständige Gestalt haben und zugleich in ihnen niedermolekulare Stoffe leicht diffundieren können. Die meisten Organe, z.B. der Glaskörper des Auges, bedürfen einer bestimmten Form, um ihren Zweck erfüllen zu können. Um sie arbeitsfähig zu erhalten, müssen sie ständig mit neuen Bau- und Betriebsstoffen durchsetzt und von niedermolekularen Abbauprodukten befreit werden. Ein solcher Stoffwechsel kann im festen Körper nur da zustande kommen, wo leichte Diffusion möglich is

Es gilt heute als bewiesen, dass enzymatische Vorgänge in der Zelle strukturgebunden sind. Die alkoholische Gärung von Glukose ergibt z.B. nur halb soviel Kohlendioxyd, wenn sie mit zerquetschten an Stelle von intakten Hefezellen durchgeführt wird.(6). Man hat nachgewiesen (7), dass Harnstoff in der Leber aus Kohlendioxyd und Ammoniak gebildet wird. Diese Synthese bleibt aus, sobald die Zellstruktur gestört ist. Andere Fälle sind bekannt, wo Zerstören der Zelle eine Beschleunigung der chemischen Prozesse zur Folge hat.

Diese Versuche deuten darauf hin, dass gewisse Enzyme nur wirksam sind, wenn sie an eine bestimmte Struktur gebunden sind. Es scheint für den normalen Ablauf der chemischen Vorgänge in einer Zelle unerlässlich zu sein, dass die verschiedenen Enzyme sich an räumlich getrennten Stellen befinden. Damit die umzusetzenden Stoffe die aktiven Zentren leicht erreichen können, muss gute Diffusion gewährleistet sein.

Das Protoplasma ist bezüglich seiner Viskosität heterogen. Neben offenbar strukturierten Bereichen mit Geleigenschaften finden sich Stellen relativ niedriger Viskosität. In der Entwicklung der Seeigeleizellen sind Zu- und Abnahme der Viskosität innerhalb ganz bestimmter Zeiten verfolgt worden. Zweifellos handelt es sich hier um periodische Umwandlungen vom Sol zum Gel und umgekehrt (5).

Damit mag gezeigt sein, wie wichtig für die Biologie die Kenntis der Bildung der Gele und ihrer Eigenschaften ist.

I. Kapitel.

ALLGEMEINES UEBER GELE.

1.) Definition und Bauprinzip der Gele.

DieGele (Gallerten) können verschieden definiert werden. Je nach der Betrachtungsweise und dem untersuchten Gegenstand haben verschiedene Autoren den Begriff des Gels enger oder weiter gefasst. Meistens werden sie als feste, kolloidale Dispersionen mit flüssigem Dispersionsmittel charakterisiert. Diese Definition wird durch die Entstehung der Gele aus Solen nahegelegt. Bedenkt man die Bildung von Gallerten aus kompakten Festkörpern, so lässt sich die Definition Ohne ihren Sinn zu verändern auch folgendermassen formulieren: Gele sind Festkörper, die durch Lösungsmittel bis zu kolloiden Dimensionen homogen aufgelockert sind. Damit soll nicht die Entstehungsweise, sondern ein Zustand beschrieben sein.

Die Abgrenzung der Gallerten von den kompakten Festkörpern ist nach zwei Seiten hin verwischt. Einerseits erfolgt die Auflockerung eines kompakten Festkörpers durch Flüssigkeit kontinuierlich, sodass kein Grad der Auflockerung bestimmt werden kann, von dem an das System als Gel zu bezeichnen wäre. Ein "ideales Gel" enthält aber nur wenig des

die Geleigenschaften tragenden Stoffes in viel Lösungsmittel dispergiert.

Andererseits kann der Dispersitätsgrad der gelbildenden Substanz vom grobdispersen bis zum kolloiden Zustand stetig variieren. Man würde prinzipiell gleichgebaute Systeme verschiedenen Klassen zuordnen, wollte man eine Grenze bei einem bestimmten Dispersitätsgrad ziehen.

Den Gelen kann bis jetzt kein tiefgreifendes allgemeines Bauprinzip zugeschrieben werden. Aus den Definitionen geht hervor, dass der gelbildende Stoff in Teilchen kolloider Dimension dispergiert ist, die im folgenden als "Gelteilchen" bezeichnet werden. Sie werden im Gel durch verschiedenartige Kräfte, "Gelkräfte", in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten. Dadurch entsteht ein mehr oder weniger starres Gerüst, das der Dispersion die festen Eigenschaften verleiht.

Es sind auch aufgelockerte Festkörper, mit typischen Geleigenschaften bekannt, in denen das Gerüst der gelbildenden Substanz dreidimensionale Makromoleküle darstellen, deren Atome alle durch homöopolare Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Diskrete Gelteilchen lassen sich in diesem Fall nicht mehr erkennen. Um aber das obige Bauprinzip aufrechterhalten zu können, bezeichnet man willkürlich gewisse Teile des Riesenmoleküls als Gelteilchen, die dann durch Hauptvalenzkräfte zum Gelgerüst zusammengehalten werden.

2.) Einteilung der Gele.

Mit Hilfe dieses allgemeinen Bauprinzips lassen sich die Gele nach ihrer chemischen Struktur einteilen.

Je nach der A r t d e r B i n d u n g der Gelteilchen unter sich können im Wesentlichen drei Geltypen unterschieden werden.

1. Die H a u p t v a l e n z g e l e sind solche, in denen die Partikel durch homöopolare Bindung miteinander verknüpft sind.

2. Die h e t e r o p o l a r e n G e l e ; in ihnen ziehen sich die Gelteilchen wegen entgegengesetzt geladener ~~Ionen~~ ionogener Gruppen an. Die Partikel sind durch heteropolare Bindungen verbunden.

3. Die N e b e n v a l e n z g e l e ; hierzu gehören alle jene Gallerten, in denen die Teilchen durch übermolekulare Kräfte (Van der Waal'sche Kräfte, Dipolkräfte usw.) gegenseitig festgehalten sind.

Berücksichtigt man den B a u der Gelteilchen, so können die Gele weiterhin unterteilt werden, indem entweder der Teilchenform oder der innern Struktur Rechnung getragen wird. Hier kann zweckmässig die Einteilung der Kolloide Staudingers (4) benutzt werden, die nach Gesichtspunkten durchgeführt ist, in denen der chemische Charakter der dispergierten Stoffe weitgehend berücksichtigt wird. Die grossen Unterschiede in der Viskosität der kolloiden Lösungen haben nahegelegt, die Kolloide in solche mit kugelförmigen und solche mit langgestreckten Partikel einzuteilen.

Ausser der Form muss aber auch die Struktur der Teilchen berücksichtigt werden. Im Wesentlichen sind hier Micell- von Molekülkolloiden zu unterscheiden. Unter einem Micell ist ein Kolloidteilchen zu verstehen, das aus zahlreichen, kleinen Molekülen aufgebaut ist, die unter sich durch Van der Waal'sche Kräfte zusammengehalten werden. Im Gegensatz dazu sind im Teilchen eines Molekülkolloids alle Atome durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft. Das Gelteilchen ist also selbst ein Molekül. Bei Molekülkolloiden können weiterhin die heteropolaren von den homöopolaren geschieden werden.

In Tabelle I ist diese Einteilung schematisch zusammengestellt, wobei entsprechende Beispiele, wie sie Staudinger angeführt hat, wiedergegeben sind.

Tabelle I.

	Kugelfg. Teilchen	langgestreckte Teilchen
Micellkolloide	Kautschuk-Latex, Zucker in Benzol	Seifen
Molekülkolloide heteropolar	Eiweisskörper z.B. Ovalbumin	Polyacrylsaures Natrium Cellulose in Schweitzer Lösung
Molekülkolloide homöopolar	Glykogen	Polystyrol, Nitro- & Acetylcellulosen, Kautschuk

Wenn nötig liesse sich eine derartige Einteilung weiterführen, indem man z.B. flüssige und feste Teilchen

unterscheiden würde oder diese nach ihrer Gestalt feiner differenzieren würde.

Die Gelkräfte sind nicht unabhängig von der Konstitution der Gelteilchen, sodass nicht alle Gele existieren, die man sich durch Kombination irgend eines Gelteilchens mit einer Gelkraft denken kann. Eine Gallerte, deren Teilchen z.B. keine Ionengruppen hat, kann selbstverständlich keine heteropolaren Gelkräfte aufweisen. Ferner sind nicht alle Kolloide befähigt, Gele zu bilden. Von den Metallkolloiden, die kugelige Teilchen haben, sind keine Gele bekannt. Langgestreckte Partikel scheinen für die Gelbildung besonders günstig zu sein, da in vielen Gelen längliche Teilchen nachgewiesen sind.

Diese Einteilung soll nicht als strenge Systematik der Gele aufgefasst werden, da sie kein einheitliches, starres Ordnungsprinzip enthält. Ausserdem sind die Grenzen zwischen zwei Gruppen meistens verwischt. Z.B. sind zwischen einer kugeligen und stabförmigen Partikelgestalt alle möglichen elliptischen Formen denkbar. Darin liegt aber der Vorteil, dass sich alle vorkommenden Gele entsprechend ihrer Struktur zwanglos einordnen lassen. Da die Ursachen der Eigenschaften der Gele durch ihren Bau bedingt sind, werden die Gele auch nach ihren Eigenschaften sinnvoll geordnet. Die Konstitution der Gele ist heute zu wenig abgeklärt, als dass zu jedem Geltypus Beispiele angeführt werden könnten. Diese Einteilung soll deshalb nicht als ein bewährtes Ordnungsprinzip betrachtet werden, sondern sie soll dazu dienen, die Mannigfaltigkeit in der Struktur der Gele zu überblicken und die Erforschung der Konstitution und damit diejenige der Eigenschaften auf wesentliche Fragen hinzulenken.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie der Bau der Gele mit ihren Eigenschaften zusammenhängen und wie die verwendeten Gesichtspunkte die Geltypen ordnen und ihre Eigenschaften verstehen helfen. Vorher sei jedoch noch kurz darauf hingewiesen, wie verschiedenartig Gele sein können.

Die Gestalt und die Struktur der Gelteilchen, sowie die Art der Gelkräfte sind letzten Endes Aeusserungen des chemischen Charakters der Moleküle, die sie aufbauen. Dieser beeinflusst die Eigenschaften der Gele noch viel weitgehender als in der Einteilung nach dem Bau der Gelteilchen zum Ausdruck kommt. Sie gibt daher nur ein unvollständiges Bild davon, wie mannigfaltig die Gele sind. Je nach der Konstitution der gelbildenden Substanz wird sich ein Gel gegenüber zugefügten Reagenzien ganz verschieden verhalten. Ein Gel, das aus einem Metallhydroxyd und Wasser besteht, zeigt wesentlich anderes chemisches Verhalten als z.B. ein Gelatinegel, das aus Polypeptiden aufgebaut ist. Wenn auch nicht alle chemischen Verbindungen befähigt sind Gele zu bilden, so ist doch damit angedeutet, wie ausserordentlich verschiedenartig Gallerten sein können. Die Vielfältigkeit der Gele wird noch dadurch vermehrt, dass aus gleichen Stoffen aufgebaute Gele wegen ihres wechselnden Verhältnisses von gelbildendem Stoff zu Dispersionsmittel andere physikalische Eigenschaften aufweisen.

3.) Die Bildung der Gele.

1. Die Auflockerung der Festkörper durch Lösungsmittel bezeichnet man als Quellung. Nicht alle Stoffe können so

aufgelockert werden, dass sie Gele bilden. Ein Kristall einer niedermolekularen Verbindung, z.B. Zucker, der mit einem Lösungsmittel wie Wasser zusammengebracht wird, löst sich auf ohne vorher zu quellen. Von der Oberfläche gehen die einzelnen Molekeln in Lösung. Der Festkörper bleibt hart und sein Volumen nimmt beim Auflösen stetig ab.

Anders verhalten sich gewisse hochmolekulare Verbindungen; z.B. Nitrocellulose beim Eintauchen in Aceton. Das Lösungsmittel dringt in den festen Körper ein. Er quillt und wird weich. Sein Volumen nimmt allmählich zu bis seine Bausteine den Zusammenhalt verlieren und er sich löst. Beim Lösungsvorgang wird ein Gelzustand durchlaufen. In gewissen andern Lösungsmitteln kann sich die gleiche Nitrocellulose nicht mehr auflösen; aber doch mehr oder weniger quellen.

Welche der aufgezählten Erscheinungen eintritt, ist abhängig von der chemischen Konstitution des Festkörpers und des Lösungsmittels. Im kompakten, festen Körper halten übermolekulare Kräfte die Partikel zusammen. Diese kräfte können auf geeignete Lösungsmittelmoleküle derart einwirken, dass sie statt der benachbarten Festkörperteilchen angezogen wetden. Die Partikel umgeben sich mit einer Hülle mehr oder weniger fest gebundener Flüssigkeitsmolekeln; sie solvatisieren. Die Teilchen verlieren dadurch ihre gegenseitige Bindung und gehen in Lösung. Ein Partikel kann nur dann solvatisiert werden, wenn die Affinität zwischen ~~ihren~~ seinen Molekülen und denjenigen des Lösungsmittels grösser ist als die gegenseitige Anziehung der Molekeln in der festen oder flüssigen Phase. Lösungs- oder Quellmittel und Festkörper müssen in ihrem chemischen Aufbau

aufeinander abgestimmt sein (8). Da in organischen Molekeln meistens verschiedenartige Gruppen enthalten sind, werden in der Regel nicht alle Teile durch ein Lösungsmittel gleich stark solvatisiert. Trotzdem kann die Verbindung in Lösung gehen. Staudinger hat z.B. darauf hingewiesen (9), dass Polystyrol Phenylreste neben aliphatischen Kohlenwasserstoffketten enthält. Erstere werden durch Butylacetat oder Methyl-Aethylketon, letztere durch Decalin oder Cyclohexan solvatisiert. Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff haben zu beiden Gruppen Affinität und sind deshalb für Polystyrol die besten Lösungsmittel.

Nach G.V. Schulz (10) werden die gebundenen Lösungsmittelmoleküle durch zwei Kräfte beeinflusst, die sich das Gleichgewicht halten. Einerseits ziehen Van der Waal'sche Kräfte die Flüssigkeitsmolekeln an das Teilchen. Anderseits wirkt die Umgebung , da sie Festkörpermoleküle enthält, wie eine Lösung, die sich zu verdünnen sucht. Sie zieht die gebundenen Moleküle zurück. Die Solvatation ist deshalb von der Konzentration abhängig und kann nur in verdünnten Lösungen vollständig sein.

Ob sich ein Festkörper löst oder bloss quillt, hängt vom Grad der Solvatation ab und der Kraft, mit der seine Moleküle aneinander haften. Je grösser die Berührungsfläche zwischen zwei Teilchen ist, umso grösser ist ihre gegenseitige Anziehung und umso schwerer werden sie durch das Lösungsmittel getrennt. Das Eindringen der Flüssigkeit in den Festkörper geht rascher als das Ablösen der Molekeln an seiner

Oberfläche. Die Substanz quillt und bildet ein Gel. Mit fortschreitender Solvatation geht das Gel in eine hochviskose, konzentrierte Lösung über, aus der die Teilchen in die flüssige Phase gehen. Je grösser die Teilchen sind, um so langsamer diffundieren sie weg und umso länger lässt die vollständige Solvatation auf sich warten. Diejenigen Stoffe sind zur Gelbildung besonders befähigt, deren Moleküle im Verhältnis zur Masse eine grosse Oberfläche besitzen. Substanzen mit langgestreckten Teilchen (Moleküle oder Micellen) zeigen daher deutlichere Quellungserscheinungen als solche mit kugeligen Partikeln. In polymerhomologen Reihen dauert der Gelzustand vor dem Auflösen umso länger an, je höher das Molekulargewicht ist.

Dadurch wird verständlich, dass in den erwähnten Beispielen die kleinen Zuckermoleküle rascher in Lösung gehen. Da wo die Flüssigkeit an den Kristall gelangt, tritt sofort Auflösung ein. Aehnlich verhalten sich hochmolekulare Stoffe, deren Moleküle kugelige Form haben und die deshalb verglichen mit ihrer Masse eine kleine Oberfläche besitzen. Eieralbumin z.B. löst sich ohne vorher wesentlich zu quellen. Die Nitrocellulose dagegen besteht aus langen Fadenmolekülen mit grosser Oberfläche. Wenige Berührungsstellen mit den Nachbarmolekeln verhindern das Wegdiffundieren. Ausgeprägte Quellung ist nicht charakteristisch für hochmolekulare Substanzen an sich, sondern für Fadenmoleküle.

Die Stoffe, deren Quellung stetig zunimmt, bis sie sich auflösen, werden "unbegrenzt quellbare " Verbindungen oder

Gele

genannt. Die Teilchen in ihren Gelen werden durch Van der Waal'sche Kräfte zusammengehalten. Entsprechend der Einteilung im vorigen Abschnitt bilden sie deshalb alle N e b e n - v a l e n z g e l e .

Gewisse hochmolekulare Verbindungen lösen sich überhaupt in keinem Lösungsmittel, trotzdem zeigen sie ausgeprägte Quellung. Dies deutet darauf hin, dass es nicht an geeigneten Lösungsmitteln fehlt, die sie genügend solvatisieren. Die Ursache für ihre Unlöslichkeit ist in ihrem besondern chemischen Struktur zu suchen. Staudinger konnte an Styrol-Divinyl-benzol - Polymerisaten zeigen (11), dass die Fadenmoleküle stellenweise durch Hauptvalenzbindungen miteinander verknüpft sind. Nach K.H. Meyer und H. Mark (12) ist die Energie einer Hauptvalenzbindung 1-2 Zehnerpotenzen grösser als die einer Nebenvalenzbindung. Man muss deshalb eine bedeutend grössere Kraft aufwenden,um eine Kovalenz zu trennen als um eine Nebenvalenz zu lösen. Es ist daher verständlich, dass durch blosse Solvatation die Teilchen hier nicht unabhängig gemacht werden können. Die Bindung der Molekeln beschränkt sich auf wenige Punkte. Die dazwischen liegenden solvatisierten Stücke trachten darnach, sich wie bei löslichen Verbindungen möglichst voneinander zu entfernen. Die so entstandenen Gele sind H a u p t v a l e n z - g e l e . Im Gegensatz zu den unbegrenzt quellbaren sind sie "begrenzt quellbare" Gallerten.

Hauptvalenzgele, die ohne Einwirkung irgend einer äussern Kraft (z.B. Strecken durch Spinnen) entstanden sind, quellen nur bis zu einem bestimmten Volumen auf. Dabei vergrössern sich die Stücke gleichmässig nach allen Richtungen ,

behalten also ihre Form bei. Ebenso verändert sich ihre Gestalt nicht beim Eintrocknen. Der maximale Quellungsgrad ist durch die Konstitution des Festkörpers und des Lösungsmittels bestimmt.

Die Bildung der begrenzt quellbaren Substanzen beruht in der Regel auf Polymerisations und Kondensationsreaktionen. Eine niedermolekulare Verbindung kann nur dann hochpolymere Stoffe bilden, wenn ihre Moleküle mit je zwei ebenso verbindungsfähigen reagieren kann *). Das dabei entstehende Produkt muss sich mit weiterem monomerem Molekülen verknüpfen können. Meistens handelt es sich um nur eine Art von monomerer Substanz, die durch Aufspaltung einer Doppelbindung polymerisiert. Stoffe, in denen eine Hydroxylgruppe neben aktivem Wasserstoffatomen enthalten sind, neigen zu fortgesetzter Kondensation, die hoch-"polymere" Substanzen liefert **).

Je nach der Zahl der Molekeln, die ein monomeres Molek zu binden vermag, entstehen ganz verschieden geartete Polymerisate, worauf R.H. Kienle (13) hingewiesen hat.

1.) Kann das Monomere nicht mehr als zwei Molekeln binden, so müssen die polymeren Verbindungen Fadenmoleküle sein Schematisch lässt sich die Polymerisation folgendermassen darstellen:

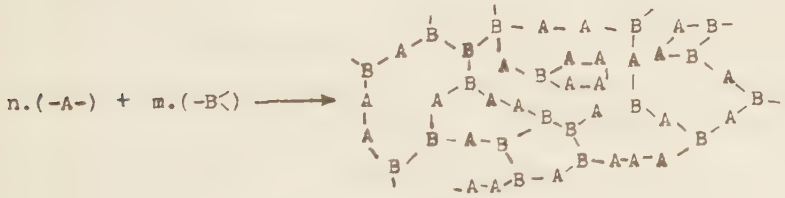
$$(-A-)_n \longrightarrow -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-$$

Im festen Zustand sind die Ketten je nach der Natur des Monomeren durch mehr oder weniger starke Van der Waal'sche Kräfte miteinander verknüpft. In geeignete Lösungsmittel ge-

*) Nach R.H. Kienle "polyreactiv"
**) Der Einfachheit halber nennt man "polykondensierte" auch polymere Verbindungen.

taucht, quellen die Substanzen umso stärker auf, je höher ihr Polymerisationsgrad ist und gehen schliesslich in Lösung. Polymerisation zweifach reaktionsfähiger Molekeln führt zu löslichen unbegrenzt quellbaren Stoffen, die aus Fadenmolekülen gebaut sind.

2.) Anders verhalten sich Verbindungen an die drei und mehr Moleküle geknüpft werden können; oder Mischungen von zwei und dreifach reaktionsfähigen Verbindungen. Dadurch, dass dreifachbindungsfähige Molekeln in die Ketten gebaut werden, können sich diese verzweigen und miteinander verwachsen. Schematisch:



Es entstehen dreidimensionale Makromoleküle. Lösungsmittel lösen diese Produkte nicht, sondern lockern sie nur zu Hauptvalenzgelen auf. Polymerisation mit dreifach reaktionsfähigen Molekülen führt zu unlöslichen, begrenzt quellbaren Stoffen, die aus dreidimensionalen Makromolekülen gebaut sind.

Der Reaktionsgleichung nach zu schliessen, läuft die Umsetzung so lange, bis alle Verbindungsfähigen Gruppen reagiert haben. Im Experiment wird dieser Endzustand jedoch nicht erreicht. die Geleigenschaften treten auf, sobald ein lockeres Gerüst den ganzen Reaktionsraum durchzieht. Dies kann schon

in einem frühen Stadium der Fall sein. Für ein gegebenes System bildet sich das Gel unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit dann, wenn sich eine bestimmte Menge des gelbildenden Produktes gebildet hat. R.H. Kienle (14) konnte z.B. bei der Kondensation von Glyzerin mit Phtalsäureanhydrid die Gelbildung beobachten, sobald 75 bis 79 % der Säure verestert waren.

Ist nur wenig Lösungsmittel zugegen, so sinkt die Diffusionsmöglichkeit für das niedermolekulare Ausgangsmaterial sehr rasch. Die Reaktionsteilnehmer stossen seltener zusammen und die Umsetzungsgeschwindigkeit wird stark vermindert. Die Reaktion kann praktisch zum Stillstand kommen, bevor der stöchiometrische Endzustand erreicht ist. In stark verdünnten Systemen, wo die Diffusion nicht wesentlich absinkt, wird die Umsetzung meist durch Nebenreaktionen (Oxydation) abgebrochen. In seltenen Fällen mag sie zu Ende laufen.

2.) Sol- Gel Umwandlungen. Analog wie ein Sol entweder durch Dispergieren eines grob verteilten Körpers oder durch Aggregation molekular gelöster Substanz erhalten werden kann, so lässt sich ein Gel ausser durch Auflockern eines Festkörpers auch aus einem Sol herstellen. Die Lösungen der gelbildenden hochmolekularen Verbindungen sind alle Sole. Beim Konzentrieren entsteht aus ihnen erneut ein Gel, bevor alles Lösungsmittel entzogen ist. Die Umwandlung Festkörper – Gel –Sol ist reversibel.

Gewisse Stoffe zeigen insofern ein besonderes Verhalten, als ihre Sole schon bei grossen Verdünnungen erstarren. So z.B. Gelatine, Agar, Seifen, einige Cellulosederivate und gewisse Metallhydroxyde. Ihre Zahl ist gering. Bis heute ist es

noch nicht gelungen, festzustellen, welche besondern Eigenschaften die leichte Gelbildung bedingt. Ihre chemische Konstitution ist sehr verschieden. Meistens zeigen nur einzelne Vertreter dieser Stoffklassen die Erscheinung. Auffallend ist jedoch, dass die meisten längliche Partikel enthalten. Zum Teil lassen sie sich von den übrigen gelbildenden hochmolekularen Verbindungen nicht abgrenzen.

Charakteristisch scheint ausserdem, dass sich ihre Sole bei geringem Temperaturerniedrigungen (bei einigen auch -Erhöhung) verfestigen lassen. Beim Erwärmen werden sie wieder flüssig. Diese Gele heissen deshalb "Temperaturreversibel". Wie niedermolekulare organische Verbindungen, besitzen sie einen bestimmten Schmelzpunkt. Werden sie unter diesem abgekühlt, so gelieren sie wieder, wenn auch erst nach einiger Zeit. Durch die Wärmezufuhr nehmen die thermischen Stösse auf die Gelteilchen zu. Es ist denkbar, dass dadurch das Gelgerüst zerrissen wird, wenn Van der Waal'sche Kräfte die Partikel zusammenhalten.

Wahrscheinlicher ist eine Veränderung der Solvatation. Am Beispiel von Methylcellulose - Wasser - Gelen, die sich umgekehrt wie die andern Gele verhalten, wird dies besonders deutlich (15). Bei Zimmertemperatur stellt das System ein Sol dar; bei etwa 50° wird es fest. Die Ursache hiefür ist eine lösliche Additionsverbindung von Methylcellulose und Wasser, die nur bei tiefer Temperatur beständig ist, beim Erwärmen aber zerfällt. Wassermolekeln werden oxoniumartig an den Aethersauerstoff der Methoxylgruppen gebunden.

Die Ueberführung vom flüssigen zum festen Zustand ohne grosse Veränderung des Energieinhaltes deutet darauf hin, dass die Gelkräfte in diesen Gallerten locker sein müssen. Tatsächlich sind sie alle Nebenvalenzgele. Besonders locker müssen die Gelteilchen in den thixotropen Gelen gebunden sein. Sie lassen sich schon durch Schütteln verflüssigen; beim Stehen werden sie wieder fest. Da die Temperatur bei diesen Uebergängen nicht verändert wird, bezeichnet man diese Sol - Gel Umwandlung als "isothermisch".

Um Hauptvalenzgele durch Temperaturerhöhung zu verflüssigen, müssten sie so hoch erhitzt werden, dass die Gelteilchen sich zersetzen würden. Erneutes Erstarren beim Abkühlen wäre nicht mehr zu erwarten. Man hat sie daher "Temperatur-irreversibel" genannt.

Homogene Erstarrung irgend eines Sols kann auch dann eintreten, wenn die Solteilchen durch eine chemische Reaktion miteinander verbunden werden. Entweder enthalten die Partikel Gruppen an ihrer Oberfläche, die direkt miteinander reagieren können, oder in die Lösung gelangt ein neuer, niedermolekularer Stoff, der die Teilchen zu verknüpfen vermag; sie also " zusammenleimt". Diese Art der Gelbildung gehorcht den Gesetzen der Gelbildung durch Polymerisation. Solteilchen oder niedermolekulare Komponente müssen dreifach-reaktionsfähig sein. Die so entstandenen Gele sind Hauptvalenzgele.

Ausser durch Konzentrieren kann durch Zufügen von einem Fällmittel die Solvatation im Sol vermindert werden und die disperse Phase gelförmig abgeschieden werden. Die dabei entstehenden gelartigen Fällungen, sind oft grob dispers,

undurchsichtig, und enthalten wenig Flüssigkeit. H. Freundlich und Weissenberger (16) haben daher vorgeschlagen, sie nicht Gele, sondern "Koagele" zu nennen, entsprechend dem Abscheidungsvorgang der schon früher in der Kolloidchemie als Koagulation bezeichnet wurde. Hochmolekulare Verbindungen mit Fadenmolekülen bilden umso typischer Gele, je höher ihr Molekulargewicht ist, während die Fällungen niedriger molekularer Stoffe gleicher Konstitution oder solcher mit kugeligen Teilchen mehr und mehr Koagele unter Umständen auch hochkonzentrierte Lösungen sind. Bei der Koagulation scheidet sich der dispergierte Körper als neue Phase ab, im Gegensatz zu den charakteristischen Sol - Gel- Umwandlungen, bei denen das ganze Sol homogen erstarrt. Koagulation kann durch Temperaturerhöhung unter Umständen auch durch Elektrolytzusatz verursacht werden. Es sei jedoch hier nicht näher darauf eingegangen, weil dabei nicht mehr richtige Gele entstehen.

Als Synärese bezeichnet man die bei vielen Gelen beobachtete Erscheinung, von selbst allmählich Flüssigkeit abzusondern. Bei der Gelbildung aus Solen oder durch Polymerisation laufen die Vorgänge, die zur Erstarrung führen, weiter, auch nachdem ein Gel entstanden ist, wie bereits früher angedeutet wurde. Die Zahl der Bindungen zwischen den Gelteilchen nimmt zu, die Zwischenräume verkleinern sich und das Lösungsmittel wird ausgepresst. Die Folge davon ist eine Entquellung oder Synärese. Daraus wird ersichtlich, dass Gele, die durch Auflockern eines Festkörpers entstanden sind, keine Synärese zeigen, wenn sie nicht besonders beeinflusst werden.

Durch die gleichen Mittel, die die Gelbildung fördern, kann auch die Entquellung hervorgerufen werden. Diese kann bis zu undurchsichtigen Gelen führen, die grobe Partikel und wenig Flüssigkeit enthalten. Solche Mischungen haben das Aussehen von koagulierten Solen. Da die Entquellung auf dem gleichen Vorgang wie die Koagulation eines Sols beruht, spricht man auch von der Koagulation eines Gels.

4.) Die physikalischen Eigenschaften der Gele und ihre Beziehungen zur Gelstruktur.

1. Mechanische Eigenschaften. Die Zerreissfestigkeit eines Gels ist von zwei Faktoren abhängig. Wie schon früher erwähnt, sind Hauptvalenzbindungen wesentlich stärker als Nebenvalenzbindungen. Ein Gel, in dem die Gelteilchen durch Kovalenzen miteinander verknüpft sind, besitzt viel grössere Festigkeit als eines, in dem die Gelkräfte Van der Waal'sche Kräfte sind. Die Stärke einer Nebenvalenzbindung hängt sehr von der chemischen Natur der Molekeln ab. Polare Gruppen, wie sie bei Cellulose oder Peptiden vorliegen, bewirken starke Anziehung der Gelteilchen, während in Paraffinen mit ausgesprochen homöopolarer Bindung der Zusammenhalt der Molekeln viel geringer ist.

Massgebend für die Festigkeit ist ausser der chemischen Natur der Gelteilchen, die Zahl der Bindungen in der Volumeinheit. Diese sinkt mit kleiner werdender Konzentration an gelbildender Substanz. Und bei Verminderung der Berührungs-

stellen zwischen zwei Gelteilchen. Bei Hauptvalenzgelen ist die Zahl der Verknüpfungspunkte unabhängig vom Quellungsgrad. Bei Nebenvalenzgelen dagegen nimmt die Berührungsfläche beim Verdünnen ab.

Die Elastizität ist die reversible Verlängerung eines Körpers mit bestimmtem Querschnitt, die er erfährt, wenn er mit der Einheitskraft gestreckt wird. Von Elastizität kann nur so lange gesprochen werden, als die Ausdehnung proportional mit der Kraft zunimmt. Wie weit ein Gel elastisch deformiert werden kann, hängt von seiner innern Struktur und seinem Quellungsgrad ab. Im stark gequollenen Gel können sich die Partikel bei bestimmter Kraftwirkung weiter gegeneinander verschieben, ohne, dass ihre Bindungen zerrissen werden müssen als im wenig gequollenen Zustand. Auch die Struktur der Gelteilchen beeinflusst das elastische Verhalten. Kugelige Partikel, micellar oder molekular gebaut, lassen sich wenig deformieren. Fadenmoleküle verhalten sich verschieden, je nachdem sie gestreckt (wie bei Cellulose) oder leicht geknäuelt sind (wie beim Kautschuk) (17). Eine Kraft bewirkt bei den ersteren bestenfalls ein Parallelrichten aller Fadenachsen. Bei den letzteren dagegen kommt ausser einem Richteffekt eine Streckung zustande. Hört die Spannung auf, so nehmen die Teilchen den ursprünglichen geknäu lten Zustand wieder ein. Kautschuk enthält zudem Teilchen, die nur durch schwache Nebenvalenzkräfte aneinander gebunden sind, sodass die sich berührenden Fadenpartieen leicht aneinander vorbei gleiten. Er lässt sich deshalb sehr stark elastisch deformieren. Cellulose bildet dazu ein Gegenstück. Die Partikel sind starr, und können sich wegen der grossen

Nebenvalenzkräfte nur schwer gegenseitig verschieben. Die Elastizität der Cellulose ist deshalb gering.

2. Die optischen Eigenschaften der Gele. Im Gegensatz zu den mechanischen sind die optischen Eigenschaften nur von der Grösse und Form der Gelteilchen abhängig.

Die T r ü b u n g eines Gels weist auf grosse Partikel hin. Sole und Gele mit fadenmolekularen Teilchen sind klar oder nur schwach opaleszierend. Wenn auch die Länge der Teilchen bis ins Gebiet der mikroskopischen Auflösbarkeit reicht, so ist doch ihr Querschnitt so klein, dass sie zu wenig Licht streuen, um eine Trübung hervorzurufen.

Grössere Partikel sind im Ultramikroskop sichtbar, vorausgesetzt, dass der Brechungsunterschied zwischen fester und flüssiger Phase genügend gross ist. Ihre Form kann jedoch nur in wenigen Ausnahmen (z.B. Vanadiumpentoxydsolen) erkannt werden. Bei verschiedenen Gelen ist die Sol- Gel-Umwandlung im Ultramikroskop verfolgt worden. Im Sol sind nur wenige, kaum sichtbare Teilchen zu sehen. Allmählich werden sie grösser, und ihre Zahl nimmt zu. Die anfangs lebhafte Brown'sche Bewegung wird mit fortschreitender Gelierung langsamer. Im erstarrten Zustand sind die Gelteilchen unbeweglich und erscheinen voneinander isoliert. Auf Grund dieser Beobachtung hat man bei thixotropen Gelen fernwirkende Kräfte vermutet, die die Teilchen in ihrer Lage fixieren sollen. Voneinander getrennt erscheinende Gelteilchen können aber auch durch unsichtbare "Fransen" molekularer Dicke verbunden sein, wie sie Cerngross, Herrmann und Abitz (18) auf Grund anderer Beobachtungen bei Gelatine, Hermans (19) und de Leeuw bei gewissen Cellulosegelen

angenommen haben.

Bei den meisten Gelen sind im Ultramikroskop keine Partikel zu sehen. Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit bietet dann die Messung des Tyndall-Lichtes. Nach Rayleigh ist die Intensität des Streulichtes eine Funktion des eingestrahlten Lichtes, der Zahl der Teilchen, ihrem Volumen und der Brechungsexponenten der beiden Phasen. Die Partikelvergrösserung bei Sol-Gel - Umwandlungen kann deshalb aus der zunehmenden Intensität des Streulichtes berechnet werden. Die Beziehung gilt aber nur für kugelige Teilchen mit einem Durchmesser der kleiner als $0{,}3.10^{-4}$ cm ist.

D o p p e l b r e c h u n g . Ein gequollenes spannungsfreies Gel ist optisch isotrop. Gallerten, die langgestreckte Molekeln enthalten, werdem erst beim Strecken doppelbrechend. Diese Doppelbrechung setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

1. Die Eigendoppelbrechung. Sie wird verursacht durch die Anisotropie der Teilchen und ist nur zu beobachten, wenn diese parallel gerichtet sind. Im ungeordneten Zustand kompensieren sich die Doppelbrechungsanteile der einzelnen Partikel.

2. Die Stäbchendoppelbrechung. Sie kommt da zustande, wo zylindrische Teilchen parallel in ein Lösungsmittel eingebettet sind. Sie hat nur mit der äussern Form der Partikel zu tun, ist aber abhängig vom Brechungsverhältnis.

3. Die Spannungsdoppelbrechung. Sie wird durch Deformation der Partikel erzeugt.

Stäbchen- und Eigendoppelbrechung sind, solange das Gelvolumen konstant bleibt, in gleichem Masse von der Orientierung der Partikel abhängig. Wenn die Spannungsdoppelbrechung ausgeschlossen werden kann (z.B. bei starker Quellung), so lässt sich an Hand der Doppelbrechung der Orientierungsgrad der Teilchen bestimmen. Hermans (19) und Kratky (20) haben die Doppelbrechung, die Quellungsanisotropie und röntgenographische Methoden herangezogen, um die Abhängigkeit der Teilchenorientierung von der Dehnung an gewissen Cellulosegelen zu verfolgen Es gelang ihnen damit, die Struktur dieser Gele weitgehend zu klären. Die Hauptvalenzketten sind zu Bündeln (Micellen) parallel zusammengefasst, an deren Enden einzelne Molekule unregelmässig herausragen. Benachbarte Micellen sind nahezu gleich gerichtet(Vorstellung der verwakkelten Parallelitäten (Kratky) In stark gequollenen Gelen verhalten sich die Micellen wie freie Partikel, während in konzentrierten Gallerten mehr eine Netzstruktur anzunehmen ist. Die Quellung ist anfangs intra-, später intermicellar.

3. Röntgeninterferenzen. Durchstrahlt man eine Flüssigkeit mit Röntgenstrahlen, so kann unter geeigneten Bedingungen ein verwaschener Ring als Beugungsbild beobachtet werden. Eine ungeordnete Anhäufung kleiner Kriställchen ergibt konzentrische Ringe als Diagramm. Diese sind scharf begrenzt, wenn die Teilchengrösse zwischen 10^{-5} und 10^{-6} cm liegt. Bei kleineren Kriställchen werden die Linien merklich breiter. Aus der Verbreiterung kann die Teilchengrösse berechnet werden. Sind die Kristallite geordnet, so lösen sich die Ringe zu Interferenzpunkten auf. Aus den Röntgeninterferenzen eines Gels lässt sich

demnach entscheiden, ob es kristalline Partikel enthält oder nicht. Die aus der Linienbreite berechnete Kristallitgrösse braucht nicht mit der Teilchengrösse identisch zu sein, da diese neben Kristallinen auch amorphe Bereiche enthalten können. Viele Gallerten, die längliche Partikel enthalten, geben beim Strecken Faserdiagramme. (z.B. Gelatine, Kautschuk, Cellulosederivate). Dies bedeutet, dass die Kristallite durch die Dehnung parallel gerichtet werden. Die Zunahme der Intensität der Interferenzerscheinungen beim Spannen weist auf eine Vergrösserung der kristallinen Bereiche hin. Nach Herzgross und Mitarbeiter (15) deuten diese Röntgenaufnahmen darauf hin, dass bei Gelatine kristalline neben amorphen [illegible] vorhanden sind. Aus der [illegible] der als der Auftrennung der [illegible] [illegible] bestimmt werden kann, wenn die [illegible] gefrorene längliche Micellen [illegible] Hermans nur gewisse Cellulosegele [illegible] weist das Gel seine [illegible] auf, so [illegible] Kristallite die Knotenpunkte, die Brücken [illegible] die Strecken darstellen. Aus der Art, wie sich die einzelnen Interferenzringe beim Quellen der Gele verändern, könnte der Quellungsmechanismus zum Teil aufgeklärt werden.

Zusammenfassend sei noch [illegible], bei weit die eingangs vorgeschlagene Einteilung der Gele [illegible] schaften entspricht.

1. Wie gezeigt worden ist, unterscheiden sich die Hauptvalenz- von den Nebenvalenzgelen durch ihre begrenzte oder unbegrenzte Quellbarkeit. Hauptvalenzgele sind unschmelzbar.
2. Der micellare (kristalline) oder makromolekulare Bau der Gelteilchen kommt im Röntgendiagramm zum Ausdruck. Scharfe Debéye-Scherrer Linien weisen auf Kristallite hin.
3. Grosse Teilchen machen sich im Tyndall-Streulicht unter Umständen auch in einer Trübung bemerkbar. Eine längliche Form äussert sich in einer Quellungsanisotropie, im Auftreten der Doppelbrechung und eventuell in punktförmigen Röntgeninterferenzen im gedehnten Zustand.

Auf die chemischen Eigenschaften einzugehen, würde zu weit führen. Sie sind im allgemeinen diejenigen der gelbildenden Substanz.

Damit mag gezeigt sein, dass, soweit die Eigenschaften der Gele heute bekannt sind, die vorgeschlagene Einteilung die Gallerten nicht nur nach ihrer Struktur, sondern auch nach ihren Eigenschaften sinnvoll gliedert.

5.) Methoden zur Bestimmung der Gelstrukturen.

Hermans (19) und Kratky (20) haben den Bau einiger Gele ermittelt, in dem sie physikalische Eigenschaften bei Annahme einer bestimmten geometrischen Anordnung der Gelteilchen berechneten, und mit dem experimentellen Befund verglichen. Dabei erwies sich, ob die Gele tatsächlich die angenommene Struktur besitzen, oder nicht.

Die heute bekannten Beziehungen zwischen Eigenschaften und Konstitution reichen bei den meisten Gelen noch nicht aus , um ihren Bau aufzuklären. Das Fehlen einer optischen Beobachtungsmethode, die erlauben würde, Partikel, die kleiner sind als 10^{-4} cm abzubilden, macht sich speziell bei der Erforschung von Gelstrukturen bemerkbar. Es ist zu hoffen, dass das von Knoll und Ruska konstruierte, bei Siemens und Halske verbesserte Elektronenmikroskop (21) diese Lücke in den Untersuchungsmethoden schliessen wird. Wegen der weit geringeren Wellenlänge, die den bewegten Elektronen (nach de Broglie) zugeschrieben werden kann, besitzt das Elektronenmikroskop ein bedeutend grösseres Auflösungsvermögen als die lichtoptischen Mikroskope. Während in diesen Körper bis zu 0,16 bei 2000-facher Vergrösserung sichtbar gemacht werden können, gelingt es mit "Elektronenlicht" solche von 0,001 bei 30'000-facher Vergrösserung abzubilden. Wenn auch noch einige prinzipielle Schwierigkeiten für die Untersuchungen von Gelen bestehen, (z.B. das Beobachten g e q u o l l e n e r Gele im Hochvakuum) so wird doch das Elektronenmikroskop zur Aufklärung der Gele wesentlich beitragen.

Strukturen unter 10^{-6}cm können, sofern sie kristallinisch sind, mit Röntgenstrahlen untersucht werden.

Zuweilen lässt sich die Struktur eines Gels aus seiner Bildungsweise ableiten. Hiezu muss die Konstitution des Sols bekannt sein, speziell die Form und der chemische Aufbau der Teilchen. Weiter gilt es den Gelbildungsmechanismus abzuklären. Dies ist nur dann möglich, wenn er sich übersichtlich und eindeutig aus der Konstitution der Solteilchen ergibt.

Nebenvalenzverbindungen sind im allgemeinen wegen ihrer geringen Stabilität schwer zu analysieren, und ihre Entstehungsweise schwer zu erkennen. Deshalb eignet sich die Methode besser zur Untersuchung von Hauptvalenzgelen, in denen die Partikel durch chemische Umsetzungen verknüpft sind. Auf diese Weise haben hat z.B. H. Staudinger und E. Husemann die Struktur von Polystyrol-Divinylbenzol-Gelen (begrenzt quellbares Polystyrol genannt) ermittelt.und ihre Eigenschaften zur Konstitution in Beziehung gesetzt (11).

Es ist zu hoffen, dass auf Grund genügender Erfahrungen über die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und der Struktur bei Gelen bekannten Baues, aus den Eigenschaften die noch unbekannte Konstitution anderer Gele bestimmt werden kann. Zweckmässig sammelt man solche Erfahrungen an mehreren Beispielen, namentlich wenn sie für den betreffenden Geltypus allgemeinere Bedeutung erlangen sollen.

Das Ziel dieser und nachfolgender Arbeiten liegt in Richtung der Untersuchungen H. Staudingers am begrenzt quellbaren Polystyrol. Ein weiteres Gel wurde gesucht, dessen Konstitution sich aus der Bildungsweise ableiten lässt. An diesem sollen später die Eigenschaften mit der Struktur in Zusammenhang gebracht werden.

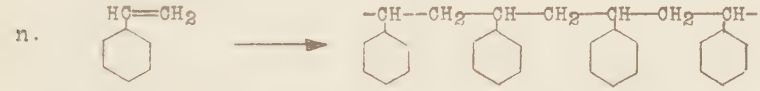
Diese Arbeit befasst sich mit dem Aufsuchen eines geeigneten Gels. Um seine Struktur aus der Synthese ableiten zu können, habe ich mich von vorne=herein auf Hauptvalenzgele beschränkt.

Vor der Beschreibung des neu aufgedeckten Gelsystems sei nochein Ueberblick über die wichtigsten bekannten Hauptvalenzgele gegeben.

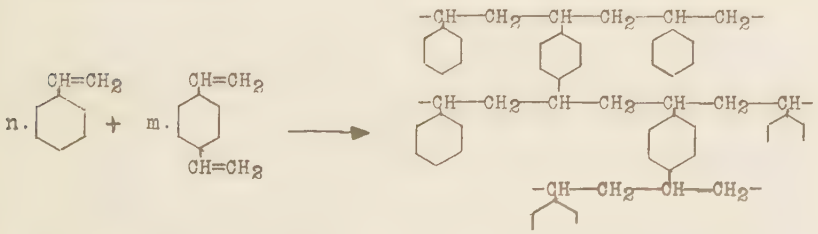
6.) Hauptvalenzgele.

1. Begrenzt quellbares Polystyrol. (11).

Styrol lässt sich in der Wärme leicht zu Polystyrol polymerisieren. Geht man von reinem Styrol aus, so erhält man in Benzol, Chloroform, u.a. Lösungsmittel leicht lösliche Polymerisate. Die Lösungen enthalten Fadenmoleküle, deren Länge proportional dem Polymerisationsgrad ist. Da Styrol zweifach reaktionsfähig ist, können nur Fadenmoleküle und keine dreidimensionale Makromoleküle bei der Polymerisation entstehen.



Setzt man dem Styrol Divinylbenzol zu, so bilden sich unlösliche, begrenzt quellbare Produkte, die von Staudinger "begrenzt quellbares Polystyrol" genannt wurden. Dadurch, dass Divinylbenzol mit in die Ketten gebaut wird, können sich die Fadenmoleküle verzweigen und miteinander verwachsen. Es bilden sich dreidimensionale Makromoleküle, oder bei späteren Quellen Hauptvalenzgele.



Der Einfachheit halber sind die Hauptketten hier parallel gezeichnet. In Wirklichkeit liegen sie kreuz und quer nach allen Raumrichtungen durcheinander.

Die Konstitution geht eindeutig aus der Bildungsweise hervor. Polystyrollösungen sind molekular dispers, sie enthalten keine Micellen. Es ist anzunehmen, dass die Moleküle ziemlich gestreckt , jedenfalls nicht geknäuelt sind. Der Polymerisationsgrad, der von der Reaktionsdauer und - Temperatur abhängt, wurde in Parallelversuchen ohne Divinylbenzol ermittelt, bei denen lösliche Produkte entstehen, deren Molekulargewicht viskosimetrisch bestimmt werden konnte.

H. Staudinger und E. Husemann haben die Eigenschaften von begrenzt quellbaren Polystyrolen untersucht, die mit wechselnden Mengen Divinylbenzol und bei verschiedener Konzentration und Reaktionsdauer hergestellt worden waren. Dabei konnten sie folgendes feststellen:

1. Alle Gele zeigten typische begrenzte Quellbarkeit. Je mehr Divinylbenzol sie enthalten, umso weniger quellen sie auf. Der Quellungsgrad ist nur abhängig von der Zahl der Verknupfungsstellen zweier Ketten. Verschiedene Lösungsmittel bedingen verschieden starke Quellung; die guten Lösungsmittel für Polystyrol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff bewirken die stärkste Quellung.

2. Je höher der Polymerisationsgrad ist, also je mehr Styrolmolekeln aneinander hängen, umso weniger Divinylbenzol ist zur Gelbildung erforderlich. Ein Styrol, das nur mit 0,002 % Divinylbenzol polymerisierte, behielt beim Quellen noch seine Form bei. Reines Styrol gab unter gleichen Versuchsbedingungen ein Polymerisat vom Polymerisationsgrad 1700.

3. Aus den Polymerisaten lässt sich immer ein Teil des Polystyrols auswaschen, der nicht mit dem Gelgerüst verknupft ist. Je weniger Divinylbenzol das Gel enthält, umso mehr lösliche Anteile können aus ihm extrahiert werden.

2. Die Kieselsäuregele.

Zu den Hauptvalenzgelen können auch die Kieselsäuregele gezählt werden. Uebersichtlich ist ihre Bildungsweise aus Orthokieselsäureestern, wie sie R. Signer und H. Gross (22) untersucht haben. Orthokieselsäureester werden von Wasser sehr leicht verseift. Die entstehenden sauren Ester anhydrisieren fast augenblicklich. Das dabei abgespaltene Wasser zersetzt erneut neutrale Ester.

$$2\ Si(OR)_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Si(OR)_3OH + 2\ ROH \longrightarrow (RO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + 1\ H_2O$$

Im Methylester sind alle vier Alkoholreste gleichwertig, sodass im Reaktionsgemisch Kondensationsprodukte von 1,2,3 und 4-fach reaktionsfähiger Molekeln nebeneinander vorliegen. Der mittlere Polymerisationsgrad lässt sich mit der zugefügten Menge Wasser regeln. Durch fraktionierte Destillation wurden Ester verschiedenen mittleren Polymerisationsgrades gewonnen. Dagegen liessen sich einzelne Individuen, deren Struktur hätte ermittelt werden können, nicht isolieren. Beim Zufügen weiterer Mengen Wassers erstarren die polymeren Ester. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Molekeln durch Kondensation stetig vergrössern, bis bei einer bestimmten Grösse Gelbildung auftritt.

Die übliche Herstellungsweise der Kieselsäuregele, Ansäuern von Wasserglaslösungen, lässt ihr Bauprinzip vermuten. Aber eine Konstitutionsbestimmung des Gelgerüstes ist wohl kaum durchzuführen. Man muss annehmen, dass in diesen Gelen neben den homöopolaren noch heteropolare Bindungen vorkommen. Wenn zweiwertige Kationen sich in der Lösung befinden, können zwei Siliziumatome über das Metallion heteropolar verbunden werden.

$$\gtrless Si\text{—}O^{-}\ Me^{++}\ O^{-}\text{—}Si \lessgtr$$

Derartige Bindungen sind in verschiedenen Silikaten von Bragg und seiner Schule (23) röntgenographisch nachgewiesen worden. Kristalle dieser Salze enthalten Gitter, in denen Kationen-Schichten mehrwertiger Metalle (Al, Mg,) mit Kieselsäureschichten abwechseln. In den letzteren sind die Siliziumatome durch homöopolare Valenzen verknüpft.

3. Kunststoffe (24)

Die wichtigsten Kunststoffe werden aus Phenol oder Harnstoff mit Formaldehyd gewonnen. Phenol besitzt drei (2 Ortho 1 Para-), Harnstoff vier reaktionsfähige Wasserstoffatome, die sich inder Hitze mit Formaldehyd kondensieren. Aus praktischen Gründen wird die Kondensation bei Abwesenheit von Lösungsmittel durchgeführt. Das bei der Reaktion sich bildende Wasser verdampft bei den hohen Temperaturen.

Der Reaktionsmechanismus ist verwickelt und heute noch nicht abgeklärt. Dies geht schon daraus hervor, dass man je nach Erhitzungsdauer zu verschiedenen Kondensaten gelangt. Nach kurzer Reaktionsdauer werden lösliche, schmelzbare,bei längerer Umsetzung unlösliche, quellbare und thermoplastische *) und endlich bei langem Erhitzen unlösliche, nicht thermoplastische Massen erhalten. Wahrscheinlich wird kein definierter Endzustand erreicht, da es sich bald um Festkörperreaktionen handelt, die wegen der geringen Beweglichkeit der Reaktionspartner sehr langsam verlaufen.

Houwink vermutet, dass sich wegen der stark polaren Gruppen (OH, CO) schon in einem frühen Stadium Nebenvalenzgele bilden. Nach und nach werden die Nebenvalenzbindungen durch homöopolare Bindungen ersetzt.

*)Thermoplastisch heisst ein Körper, wann er beim Erhitzen weich wird, aber nicht schmilzt.

II. Kapitel.

NEUTRALE CELLULOSE-DICARBON-SAEURE-ESTER.

1.) Vorschlag für ein geeignetes Reaktionssystem.

Damit die Struktur der Gele aus deren Synthese abgeleitet werden kann, muss man versuchen, ein gelbildendes Reaktionssystem zu finden, das folgende Bedingungen erfüllt:

1.) Das Ausgangsmaterial soll ein möglichst monodisperses Sol sein, dessen Partikel bezüglich Grösse, Gestalt und Konstitution genau bekannt sind. Durch Trennen der Bildung der Gelteilchen und deren Verknüpfung zum Gel in zwei Operationen, soll der Reaktionsmechanismus möglichst übersichtlich werden.

2.) Die Sol - Gel Umwandlung soll in einer einfachen und eindeutig verlaufenden Reaktion vor sich gehen. Um rasch zu einem definierten Endzustand zu gelangen, müssen verdünnte Sole zur Umsetzung gebracht werden.

3.) Zur Kontrolle der Reaktion soll die Zahl der Verknüpfungen zwischen zwei Gelteilchen analytisch bestimmbar sein.

4.) Die Struktur der Gele soll vielseitig verändert werden können, um über ein weites Gebiet die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Gelstruktur überprüfen zu können.

Die Konstitution und der Lösungszustand von Cellulosederivaten sind heute im Wesentlichen abgeklärt. Es war zu erwarten, dass Cellulosederivate, die noch mehrere freie Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, sich mit zweibasischen Säuren so verestern lassen, dass die Säure an zwei verschiedenen Cellulosemolekeln angreift und die so entstandenen neutralen Ester Hauptvalenzgele bilden. Wenn die Veresterung sich auf übersichtliche Art durchführen lässt, so scheinen die obigen Voraussetzungen alle erfüllt. Es sei ~~hi~~ schon hier vorweggenommen, dass sich diese Vermutungen, als richtig erwiesen haben. Es konnten Gele aus neutralen Cellulosedicarbonsäureestern erhalten werden, deren Konstitution sich weitgehend ermitteln lässt. Diese Gele sind zu Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften der Gallerten geeignet.

2.) Der Lösungszustand der Cellulose und ihrer Derivate.

Die chemische Konstitutionsermittlung der Cellulose hat ergeben, dass sie sich aus lauter Glukosemolekeln aufbaut, die in 1,4-Stellung glukosidisch miteinander verknüpft sind.

Die Molekülgrösse der Cellulose sowie ihr Lösungszustand und derjenige ihrer Derivate waren lange Zeit umstritten, bevor sie von der Staudinger'schen Schule erkannt wurden(?)

Diese Probleme wurden zuerst an abgebauten, den hemikolloiden, Cellulosederivaten abgeklärt. Nachher liess sich zeigen, dass die wenig abgebauten, eukolloiden Cellulose-

derivate sich prinzipiell gleich verhielten und demnach dieselbe Struktur wie die Hemicellulosen besitzen.

1.) Hemikolloide Cellulosederivate. Aus der Kombination der auf osmotischem und chemischem Wege bestimmten Teilchengrösse in Lösung, hat Staudinger erkannt, dass Cellulosederivate molekular und nicht micellar gelöst werden. Osmotische Messungen bei verschiedenen Konzentrationen zeigten, dass die Teilchenmasse beim Verdünnen nicht abnimmt. Durch chemische Analysen wurde die Zahl der Glukosereste ermittelt, die nur einseitig gebunden sind, also das Ende der angenommenen Fadenmoleküle darstellen (Endgruppenbestimmung). Die darnach berechnete Molekülgrösse ist gleich gross wie diejenige, die die osmotische Methode ergibt. Die Solteilchen sind also mit den Molekülen identisch.

Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, gehorcht die Viskosität der verdünnten Lösungen der Hemicellulosen der Gleichung *)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$$

Da diese Beziehung allgemein für Stoffe gilt, bei denen Fadenmoleküle angenommen werden dürfen, so folgt daraus, dass auch Cellulosederivate fadenförmige Moleküle enthalten. Ihre Länge kann verschieden sein; sie bilden polymerhomologe Reihen.

*) Hierin bedeuten: η_{sp} spezifische Viskosität $= \frac{\text{VisLös–VisLösm}}{\text{Vis.Lös.mittel}}$

c ist die Konzentration in gr. Grundmoleküle (Glukosereste) pro Liter.
K_m ist eine Konstante, die unabhängig vom Molekulargewicht ist.
M bedeutet das auf chemischem Wege bestimmte Molekulargewicht.

Ist für ein Derivat und ein Lösungsmittel die K_m-Konstante experimentell bestimmt, so kann das Molekulargewicht aller hemikolloider Glieder der polymerhomologen Reihe aus der Viskosität ermittelt werden.

2.) Eukolloide Cellulosederivate. Bei eukolloiden Cellulosederivaten wird die Endgruppenbestimmung zu ungenau, um daraus das Molekulargewicht zu berechnen. Der Lösungszustand lässt sich deshalb nicht mehr auf dieselbe Weise wie bei Hemikolloiden ermitteln. Es musste daher auf andere Art bewiesen werden, dass bei eukolloiden Cellulosederivaten die Solteilchen identisch mit den Molekülen sind.

Dies gelang durch die Ueberführung in polymeranaloge Reihen. Hydrocellulose lässt sich unter Vermeidung von abbauenden Einflüssen (Oxydation) zu Triacetylcellulose veresternen, ohne dass der Polymerisationsgrad zu- oder abnimmt. Die Acetylcellulose kann wieder zu Hydrocellulose verseift werden und dann in Nitrocellulose überführt werden, wobei sich die Teilchenmasse nur entsprechend dem neuen Substituenten verändert. Das Veresternn der Hydroxylgruppen verändert die micellbildenden Kräfte derart, dass der Assoziationsgrad von einem Derivat zum andern nicht gleich bleiben könnte. Da sich aber die Teilchengrösse nicht ändert, folgt daraus, dass auch bei eukolloiden Cellulosen die Moleküle in verdünnter Lösung nicht assoziert sind und daher die Solteilchen selbst darstellen.

Mit Celluloseäther sind neuerdings ähnliche Versuche gemacht worden (25), die zum gleichen Resultat geführt haben.

Setzt man die Solteilchengewichte, die man in der Ultrazentrifuge oder mit dem Osmometer bestimmt hat und die

beobachtete spezifische Viskosität in der Viskositätsbeziehun ein, so lässt sich die Grösse K_m berechnen. Diese ist auch be eukolloiden Cellulosen bei genügender Verdünnung konstant und nimmt numerisch denselben Wert an wie bei Hemicellulosen. Man muss deshalb annehmen, dass sich eukolloide gleich wie hemikolloide Cellulosen verhalten, und dass auch ihr Molekulargewicht nach obiger Gleichung mit Hilfe der K_m-Konstanten der Hemicellulosen berechnet werden kann.

R. Signer und v. Tavel (26) haben Methylcellulosen in der Ultrazentrifuge untersucht. Ein K_m-Wert kann nach der Viskositätsbeziehung mit dem ultrazentrifugal bestimmten Teilchengewicht berechnet werden. Numerisch stimmt er mit den K_m-werten überein, die nach andern Methoden erhalten worden sind (Tabelle II, Spalte 2 & 3)

Tabelle II.

1 Mol. Gew. U.Z.	2 K_m-Konst. ber. aus Mol.Gew. $\cdot 10^{-4}$	3 nach Staud. $\cdot 10^{-4}$	4 Länge aus Viskos. in Å	5 Länge aus Polym. grad	6 Sed.Konst. $\cdot 10^{13}$ cm sec^{-1} ber.	7 beob.	8 Sed.Konst. $\cdot 10^{13}$ cm sec^{-1} kugel.Teil.
14100	10,6	11,0	560	410	0,87	0,83	2,5
24300	11,1	11,0	870	670	0,[illegible]	0,79	3,1
38100	11,0	11,0	1190	1040	0,97	0,89	4,0

I.M. Burgers (27) hat ausgehend von Arbeiten von Eisenschitz und Kuhn Formeln aufgestellt, die gestatten, aus der spezifischen Viskosität oder der Sedimentationsgeschwindigkeit, beide in der Ultrazentrifuge die Länge und Dicke von Rotationsellipsoiden zu berechnen. Dabei wird angenommen, dass diese Rotationsellipsoide darstellen. Mit diesen Formeln wurde schon

die Teilchenlänge bei den untersuchten Methylcellulosen aus der Viskosität berechnet (Tabelle II, Spalte 4).

Die Länge eines Glukoserestes in der Cellulose ist aus Röntgendiagrammen bekannt. Multipliziert man sie mit dem Polymerisationsgrad, der sich aus dem Molekulargewicht ergibt, so erhält man die Länge eines gestreckten Cellulosemoleküls (Spalte 5). Diese ist ungefähr gleich gross wie die aus der Viskosität berechnete (Spalte 4). Die Uebereinstimmung ist bei den vielen Annahmen und Vereinfachungen in der Berechnung der Länge aus der Viskosität befriedigend.

Berechnet man nach Burgers die Sedimentationsgeschwindigkeit von Rotationsellipsoiden, die die gleiche Länge haben wie ein gestrecktes Cellulosemolekül (Spalte 5), so erhält man Werte, die mit den beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. In Spalte 8 sind noch zum Vergleich die Sedimentationsgeschwindigkeiten angegeben, die kugelige Partikel vom Volumen der Moleküle haben müssten. Sie sind beträchtlich grösser als die beobachteten.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Solteilchen identisch mit den Molekülen sind. Sie haben eine langgestreckte Form. Ihre Länge entspricht derjenigen, die ein gestrecktes Fadenmolekül im Kristall aufweist. D.h., dass die Methylcellulosemolekeln in Lösung nicht gekäuelt, sondern nahezu gestreckt sind.

Zusammenfassend ergibt sich für die Cellulosederivate folgendes Bild über ihren Lösungszustand:

1. Die Glukosereste sind zu langen Ketten verschiedener Länge aneinandergereiht, die polymerhomologe Reihen darstellen.

Cellulosepräparate enthalten immer Moleküle verschiedener Grösse. Nach G.V. Schulz (28) sind sie polymolekular.
2.) In verdünnten Lösungen sind die Cellulosederivate monomolekular dispergiert. Die Fadenmoleküle sind nahezu gestreckt. Für höhere Konzentrationen steht noch nicht fest, ob die Fadenmoleküle zum Teil assoziiert sind, oder ob sie einzeln,-verfilz vorliegen.

3.) Die Veresterung von Cellulose mit Dicarbonsäuren.

Cellulose oder ihre Derivate sind wiederholt mit zweibasischen Säuren verestert worden. In Arbeiten mit wissenschaftlichem Charakter sind Ester der Cellulose mit Schwefelsäure (29), Kohlensäure (30) und Oxalsäure (31) beschrieben. In Patentschriften sind einige Angaben über Herstellung und Verwendung von Cellulosedicarbonsäureestern zu finden. Soweit ich feststellen konnte, handelt es sich bei allen diesen Präparaten um Ester, in denen nur die eine Säuregruppe mit Cellulose verknüpft ist; meistens ist die andere mit irgend einem Alkohol verestert.

Briggs (32) hat wässerige Oxalsäurelösung auf Cellulose einwirken lassen, wobei nur sehr wenig Oxalsäure unter Bildung eines sauren Esters gebunden wurde.

Als Veresterungsmethode ist auch die Umsetzung von Cellulose oder geeigneter Derivate mit Säureanhydriden und Katalysatoren in der Hitze vorgeschlagen worden. Levey (33) hat so Cellulose mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid verestert. Es gelang ihm aber nur ein Phtalsäuremolekül pro acht Glukosereste zu verknüpfen. Der Reaktionsmechanismus dieses Verfahrens ist ziemlich verwickelt.

Bessere Resultate liefert die Veresterung mit Säurechloriden bei Gegenwart von Pyridin oder einer andern tertiären Base. So wurden nicht nur die oben erwähnten Ester mit zweibasischen Säuren hergestellt, sondern auch Stearin-, Palmitin-, (34) und Laurin- (35) säureester der Cellulose.

Die Veresterung eines Alkohols mit Säurechlorid und Base ist erstmals von Einhorn und Hollandt beschrieben worden (36). Die Methode ist da unentbehrlich geworden, wo der Alkohol oder der entstehende Ester säureempfindlich sind. Sie eignet sich zum Verestern der Cellulose, die schon in der Kälte von Säuren rasch abgebaut wird, und wo man darauf bedacht sein muss, die bei der Veresterung entstehende Säure sofort zu binden.

Von Frank und Caro haben lösliche Celluloseoxalester hergestellt, indem sie Cellulose in glatt verlaufender Reaktion mit Oxalesterchloriden bei Gegenwart von Pyridin veresterten. Viel träger schien Oxalylchlorid unter gleichen Bedingungen zu wirken. Nur bei erhöhter Temperatur,z.T. im Einschlussrohr, gelang eine geringe Veresterung (bis 5,7 % Oxalsäure) zu Produkten, die alle in organischen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Der Unterschied in der Reaktionsweise von Oxalylchlorid und Esterchloriden kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass ersteres zweifach reaktionsfähig ist, und die Celluloseketten miteinander verknüpft. Dadurch wird die Quellfähigkeit der Cellulose herabgesetzt und ein vollständiges Durchreagieren erschwert. Ausserdem bildet Oxalylchlorid mit Pyridin unlösliche Additionsverbindungen, was der Umsetzung ebenfalls hinderlich sein dürfte.

Die Veresterung von Cellulosederivaten mit Oxalylchlorid zu neutralen Estern schien daher möglich, wenn es gelingen sollte, mit einer andern Base als Pyridin in homogenen Lösungen zu arbeiten.

Für die Hauptversuche wurden chloroformlösliche Methylcellulosen benutzt, die pro Glukoserest durchschnittlich 0,68 Hydroxylgruppen enthielten (Methoxylgehalt 36,9 %). Ihre Herstellung und ihre Eigenschaften sind im dritten Kapitel dieser Arbeit beschrieben. In späteren Versuchen wurden auch Acetylcellulosen herangezogen. Methylcellulosen wurden bevorzugt, weil bei Acetylcellulosen die Gefahr einer Umesterung des Acetyls mit dem Säurechlorid besteht, die bei Methylcellulosen ausgeschlossen ist. Zudem lässt sich Methoxyl leichter als Acetyl quantitativ bestimmen.

Da sich Säurechloride leicht mit Hydroxylgruppen umsetzen, können nur Lösungsmittel benützt werden, die keine solchen Gruppen enthalten und sich leicht ganz wasserfrei herstellen lassen. Zum Lösen der Methylcellulosen wurde Chloroform, das von Alkohol, Wasser, und Phosgen befreit war, für Acetylcellulosen Dioxan angewandt.

Als Säurechloride mehrbasischer Säuren gelangten Oxalylchlorid, später auch höhere Dicarbonsäuren und Siliciumtetrachlorid zur Umsetzung.

Die Basen, die für gewöhnlich zur Veresterung mit Säurechlorid verwendet werden, wie Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin, sind zur sauberen Veresterung von Methylcellulose mit Oxalylchlorid ungeeignet. Pyridin gibt mit Oxalylchlorid chloroformunlösliche Additionsprodukte, was eine inhomogene

und damit unübersichtliche Reaktion bedingen würde. Chinolin ist hygroskopisch und schwer absolut wasserfrei herzustellen. Dimethylanilin setzt sich mit Oxalylchlorid um, wobei p-Dimethyl amino-benzoyl-ameisensäurechlorid und ähnliche Verbindungen entstehen.(38). Ersetzt man aber das para-ständige Wasserstoff-atom, das die Nebenreaktion verursacht,durch Methyl, so bleibt die unerwünschte Reaktion aus. p-Dimethyltoluidin hat sich in der Folge als Basenzusatz beim Verestern gut bewährt. Mit Oxalyl chlorid gibt es wie andere tertiäre Basen ein Additionsprodukt, das sich in Chloroform mit brauner Farbe löst.*) Auf Zusatz eines Alkohols erwärmt sich die Lösung und die braune Farbe schlägt nach hellgelb um. Hieraus ist anzunehmen, dass sich die Säurechloridkomponente in der Additionsverbindung glatt mit Alkoholen umsetzt.

Wenn ein Verestern von Methylcellulose mit Oxalsäure auf diese Weise möglich scheint, so darf noch nicht angenommen werden, dass dabei neutrale Ester entstehen, in denen die Säure an zwei verschiedene Celluloseketten verknüpft sind. Das Oxalyl-chloridmolekül könnte auch mit beiden Säurechloridgruppen an das gleiche Methylcellulosemolekül geknüpft werden. Benutzt man aber Methylcellulose, die nur wenig freie Hydroxylgruppen besitzt, so wird dieser Fall selten auftreten. Wie bereits erwähnt,(s. 48), sind die Methylcellulosemoleküle in Lösung weitgehend gestreckt. Bei gestreckter Methylcellulosekette können zwei Hydroxylgruppen mit demselben Oxalylchloridmolekül nur dann verestert werden, wenn sie in 2,3 - oder 2,6' Stellung stehen. (vgl. Fig. I)**)

*) Die Additionsverbindung habe ich nicht isoliert.
**) Mit Leybolds Atomkalotten kann man sich leicht davon überzeugen.

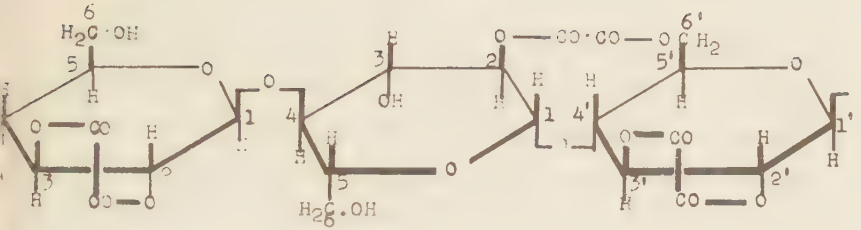
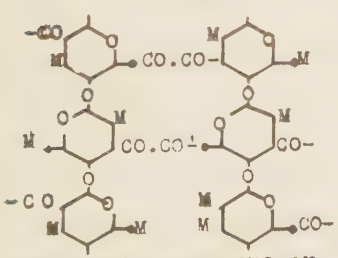


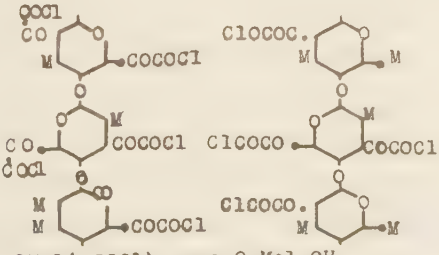
Fig. 1

Um andere C-Atome der Glukosereste miteinander zu verbinden, ist das Oxalsäuremolekül zu kurz. Die Methylcellulosen mit 36,9 % Methoxyl enthalten durchschnittlich 7 OH-Gruppen gleichmässig über 10 Glukosereste verteilt. Die Wahrscheinlichkeit ist deshalb gering, dass zwei OH-Gruppen so zu stehen kommen, dass sie beide mit e i n e m Oxalylmolekül verestert werden können.

Soll eine Gelbildung durch Verestern zustande kommen, so muss darauf geachtet werden, dass genau äquivalente Mengen Säurechlorid und Hydroxylgruppen in der Lösung sind. Setzt man pro 2 Mol Hydroxylgruppen der Methylcellulose mehr als 1 Mol Oxalylchlorid, z.B. 2 Mol, hinzu, so kann jedes Oxalylchloridmolekül zunächst mit einer Säuregruppe an die Methylcellulose gebunden werden.



1Mol $(COCl)_2$ pro 2 Mol OH
3-dimens.Makromol.= Gel



1Mol $(COCl)_2$ pro 2 Mol OH
Methylcellulose-oxalesterchlorid

Fig. 2

Für die zweitem Säurechloridgruppen stehen nachher keine Hydroxylgruppen mehr zur Verfügung. Das Endprodukt ist ein Methylcellulose-Oxalesterchlorid. Eine Verknüpfung zweier Cellulose-ketten ist nicht mehr möglich. Fügt man Mengen zwischen 1 und 2 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH-Gruppen zu, so wird nur ein Teil davon Brücken zwischen zwei Methylcellulosеketten bilden, während der Rest nicht zur Gelbildung beiträgt.

4.) Hauptversuch.

Nach den besprochenen Gesichtspunkten war zu erwarten, dass sich Methylcellulose mit Oxalylchlorid bei Gegenwart von Dimethyl-p-toluidin verestern liess. Ob dabei aber wirklich die gewünschten neutralen gelbildenden Ester entstehen, konnte nur der Versuch zeigen.

Im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Methylcellulose wurde in absolutem Chloroform gelöst, so dass die Lösung 40 mgr Methylcellulose pro cm^3 enthielt. Das Präparat enthielt durchschnittlich 0,68 freie OH-Gruppen im Glukoserest. Unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit wurden pro 2 Mol OH-Gruppen 3 Mol Dimethyl-p-toluidin (28,8 mgr pro cm^3) und ein Mol Oxalylchlorid (9,1 mgr pro cm^3) zugefügt. Die Base war also im Ueberschuss. Die erst braune Mischung hellte sich nach einigen Minuten auf, ein Zeichen dafür, dass die Reaktion im Gange war. Nach etwa 2,5 Stunden war die Lösung wesentlich zäher und nach 3 Stunden ganz erstarrt. Die erst lockere Gallerte nahm während einigen Tagen an Festigkeit zu und blieb dann mehrere Wochen unverändert. Der Versuch konnte mehrmals reprodu-

ziert werden. Die Proben blieben während der Gelbildung vollkommen klar. Aeusserlich unterschied sich das Gel von der Lösung nur dadurch, dass ersteres beim Neigen des Glases nicht mehr floss. Wie später noch ausführlich beschrieben wird, zeigten die Gele die typische begrenzte Quellbarkeit. Damit ist erwiesen, dass die Umsetzung von Methylcellulose bei Gegenwart von Base mit Oxalylchlorid zu neutralen Estern, die Hauptvalenzgele bilden, möglich ist. Der Versuch ist ein Beispiel dafür, wie die Staudinger'schen Ansichten über Cellulose auch auf dem Gebiete der Gelforschung anregend wirken können.

5.) Der Reaktionsmechanismus.

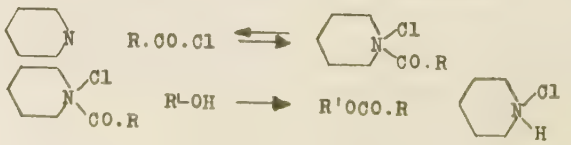
Die Veresterungsreaktion setzt sich aus mehreren Teilreaktionen zusammen, wie schon aus dem Eingreifen dreier Reaktionskomponenten hervorgeht. Um die Bildungsweise der Gele als Beweismittel für ihre Strukturaufklärung heranziehen zu können, müssen die einzelnen Reaktionsstufen soweit bekannt sein, dass entschieden werden kann, welche Produkte im Endzustand auftreten können und wieviel der Ausgangsmaterialien durch Nebenreaktionen verbraucht werden.

Einerseits um dies festzustellen, andererseits um die günstigsten Bedingungen zur Gelbildung zu ermitteln, ist der Einfluss der wechselnden Konzentrationen an Säurechlorid und Base auf die Erstarrungszeiten experimentell untersucht worden. Nimmt man nach R. Kienle (14) an, dass die Gelbildung eintritt, sobald eine bestimmte Menge der Methylcellulose verestert ist, so stellt die Erstarrungszeit auch ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit dar.

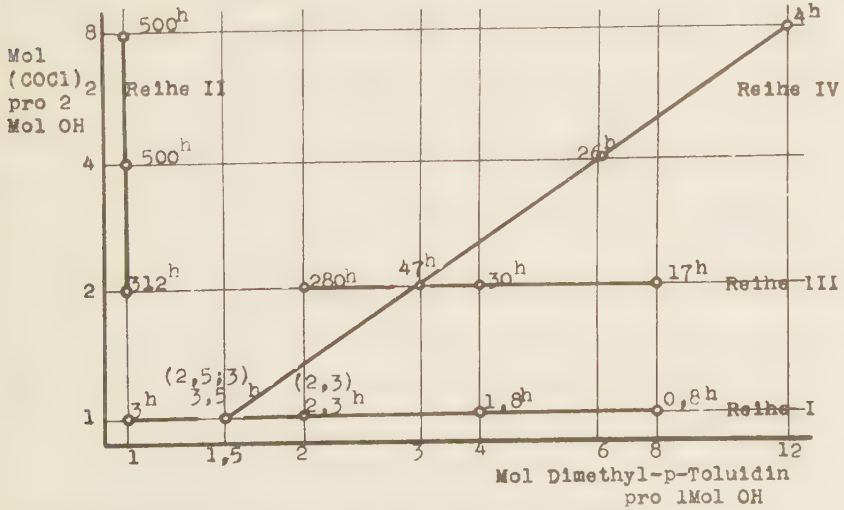
Verschiebt man das chemische Gleichgewicht zugunsten der gelbildenden Substanz, so wird auch die Gelbildungszeit kürzer. Diese grobe Art der Untersuchung vermittelt bestenfalls einen Ueberblick über die Reaktion. Eine genaue Erforschung des Reaktionsablaufes könnte nur mit zeitraubenden Analysen durchgeführt werden.

Der bedeutende Einfluss der Menge Oxalylchlorid auf die Gelbildung ist schon im vorigen Abschnitt besprochen worden. (s.53). Es zeigte sich dort, dass grössere Mengen als 1 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH-Gruppen für das Gelieren schädlich sind. Das Optimum der Gelbildung ist in erster Näherung bei 1 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH zu erwarten. Sobald ein Cellulosemolekül mehrfach mit benachbarten Ketten verknüpft ist, vermindert sich seine Bewegungsfreiheit beträchtlich. Einseitig an das Fadenmolekül gebundenes Oxalylchlorid kann sich deshalb nicht mehr "auf die Suche" nach dem zweiten Reaktionspartner, einer OH-Gruppe, begeben. Ein Teil der Säurechloridgruppen wird sich daher auch bei äquivalentem Verhältnis von OH zu COCl nicht umsetzen und als Oxalesterchloridgruppen im Endprodukt auftreten.

Um den Einfluss der Base abzuschätzen, sind genauere Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus notwendig. Für gewöhnlich wird der Alkohol zu einer Mischung von Säurechlorid und Base gegeben. Allgemein nimmt man an, dass hauptsächlich die Additionsverbindung Säurechlorid – Base sich mit dem Alkohol umsetzt (39) und weniger das reine Säurechlorid:



Es ist zu vermuten, dass die Additionsverbindung in der Lösung zum Teil in ihre Komponenten gespalten ist. Eine Erhöhung der Basenkonzentration würde die Dissoziation des Additionsproduktes zurückdrängen und das Gleichgewicht zugunsten des Esters verschieben. W. Caro (37) hat aber die Beobachtung gemacht, dass die Veresterung der Cellulose mit Oxalesterchloriden bei geringem Pyridinüberschuss vollständiger als im stark basischen Medium verläuft. Die Ursache hiefür sieht er in einer noch unbekannten Konkurrenzreaktion zwischen Säurechlorid und Base, durch die das Säurechlorid der Veresterung entzogen wird. Im Experiment soll sich die Nebenreaktion an einer Verfärbung der Lösung bemerkbar machen, die bei Gegenwart von viel Pyridin auftritt. Ob eine ähnliche Konkurrenzreaktion auch zwischen Oxalylchlorid und Dimethyl-p-toluidin stattfindet, liess sich im voraus nicht sagen.



Methylcellulose-Konz.: 40 mgr/cm^3. 0,68 OH pro Glucoserest Mol.Gew. 20800. Fehlergrenze bei Erstarrungszeiten > 50^h ± 6^h. Erstarrungszeiten bei Wiederholung der Versuche sind in () angegeben .

Fig. 3

Figur 3 gibt eine Uebersicht der Erstarrungszeiten in Abhängigkeit der Mengen Säurechlorid und Base. Die Konzentration an Methylcellulose nach Zugabe des Säurechlorids und der Base war bei allen Versuchen dieselbe. Auf der Abscisse sind die Anzahl Mole Dimethyl-p-toluidin pro 1 Mol OH, auf der Ordinate diejenige der Mole Oxalylchlorid pro 2 Mol OH aufgetragen. Die bei den Punkten angegebenen Zahlen sind die Erstarrungszeiten der entsprechend zusammengesetzten Lösungen. Punkte, die durch dicke Striche unter einander verbunden sind, entsprechen Versuchen, die zu gleicher Zeit in einer Versuchsreihe angesetzt wurden.*)

1.) In Reihe I beträgt die Menge Säurechlorid überall 1 Mol pro 2 Mol OH. Mit zunehmender Basenmenge sinken die Erstarrungszeiten.

2.) In Reihe II ist die Menge Dimethyl-p-toluidin konstant gehalten, aber diejenige des Oxalylchlorids gesteigert worden. Die Mischungen mit 2 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH erstarrte erst nach 312 Stunden. Bei höherem Säurechloridgehalt blieben die Proben noch nach drei Wochen flüssig. Wie erwartet, erwies sich also ein Ueberschuss an Säurechlorid der Gelbildung hinderlich.

3.) In Reihe III wurde das Oxalylchlorid im Ueberschuss zugefügt (2 Mol pro 2 Mol OH) während die Konzentration an Base successive gesteigert wurde. In Reihe IV wurde die Konzentration an Säurechlorid und an Base in gleichem Masse erhöht, die Konzentration der Methylcellulose aber konstant gehalten. Aus den Reihen III und IV folgt, dass, sobald die Base in genügender Menge

*) Die Durchführung der Versuche ist im III. Kapitel näher beschrieben.

zugefügt wird, Gelbildung auch dann eintreten kann, wenn mehr als 1 Mol Oxalylchlorid pro 2 OH zugegeben worden sind. Mit steigender Basenkonzentration sinken die Erstarrungszeiten.

Bei der Diskussion dieser Resultate scheint es wertvoll, auch die Versuche Caro's (37) heranzuziehen. Man muss sich aber dabei bewusst bleiben, dass diese unter andern Bedingungen durchgeführt wurden: 1. Gelangten statt Oxalylchlorid Oxalesterchloride zur Umsetzung. 2. Wurde an Stelle von Dimethyl-p-toluidin Pyridin verwendet. 3. Spielte sich dort die Reaktion im heterogenen Medium ab. 4. Wurde zum Teil bei höherer Temperatur gearbeitet.

Ein Widerspruch scheint darin zu liegen, dass nach Caro die Veresterung im "sauren" Medium vollständiger verläuft, während sie hier durch Base begünstigt wird (vgl. Reihe I) Die meistens vertretene Ansicht (37)(39), dass sich hauptsächlich das Additionsprodukt Säurechlorid - Base und weniger das Säurechlorid selbst mit dem Alkohol umsetzt, ist experimentell nicht bewiesen worden. Es darf deshalb auch ein anderer Reaktionsmechanismus in Betracht gezogen werden. Hückel (40) hat darauf hingewiesen, dass bei Reaktionen auftretende Additionsverbindungen keineswegs immer Zwischenstufen sein müssen, sondern, dass sie zuweilen auch durch Konkurrenzreaktionen entstehen können. Auf diesen Fall übertragen, würde dies heissen, dass sich das Säurechlorid direkt mit dem Alkohol umsetzt. Die Base würde zum Binden der freiwerdenden Chlorwasserstoffsäure dienen. Die Entstehung der Additionsverbindung wäre einer Konkurrenzreaktion zuzuschreiben, die das Säurechlorid der Veresterung entzieht. Folgende 3 Gleichgewichte würden also

nebeneinander bestehen:

(1) $(COCl)_2 + 2\ C_7H_8.N(CH_3)_2 \rightleftharpoons (COCl)_2 2C_7H_8.N(CH_3)_2$

(2) $(COCl)_2 + M.Cell. \rightleftharpoons M.Cell.CO.COCl + HCl$

(3) $HCl + C_7H_8.N(CH_3)_2 \rightleftharpoons C_7H_8.N(CH_3)_2.HCl$

Die Umsetzung

$$(COCl)_2 2C_7H_8.N(CH_3)_2 + M.Cell. \rightleftharpoons M.Cell.COCOCl C_7H_8N(CH_3)_2 + C_7H_8.N(CH_3)_2.HCl$$

ist nicht auszuschliessen, doch dürfte sie viel langsamer verlaufen als Umsetzung (1) und daher nur von geringer Bedeutung sein.

Diese Hypothese lässt sich gut mit den experimentellen Ergebnissen vereinbaren. (1) wäre die Konkurrenzreaktion, die Caro vermutet *). Die Base wirkt einerseits veresternd, indem sie HCl bindet, anderseits hemmt sie die Veresterung dadurch, dass sie nach Gleichung (1) die Konzentration an Säurechlorid vermindert. Je nach dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten in (1) und (3), kann die Base die Veresterung begünstigen (hier beschriebene Versuche) oder hemmen (Versuche Caro's).

Die eigentliche Gelbildung erfolgt erst durch die Veresterung der zweiten Säurechloridgruppe nach der Gleichung

(4) $M.Cell.COCOCl + M.Cell. \rightleftharpoons M.Cell.COCO.M.Cell + HCl$

Auch diese Umsetzung könnte nach obiger Theorie durch eine Konkurrenzreaktion beeinträchtigt werden, in der ein Additionsprodukt nach

(5) $M.Cell.COCOCl + C_7H_8N.(CH_3)_2 \rightleftharpoons M.Cell.COCOCl.C_7H_8N(CH_3)$

entstehen würde.

Reihe 2 stimmt mit den Erwartungen überein. Es darf angenommen werden, die Verknüpfung der Methylcelluloseketten

*) Die Farbvertiefung bei Gegenwart grosser Basenmengen müsste allerdings eine andere Ursache haben als angenommen wurde .

sei deshalb ausgeblieben, weil sich jede OH-Gruppe nach (2) mit einem Molekül Oxalylchlorid umgesetzt hat, sodass für die zweiten Säurechloridgruppen keine OH-Gruppen mehr frei waren (wie schon Seite 53 erläutert worden ist).

Zur Erklärung der Resultate der Reihen II und IV bestehen zwei Möglichkeiten. Die Säurechloridgruppe des Esterchlorids könnte im basischen Medium reaktionsfähiger sein als diejenigen im Oxalylchlorid. Der Einfluss der Base auf die Erhöhung der Reaktionsbereitschaft der Säurechloridgruppe im Esterchlorid wäre in diesem Fall schwer zu deuten. Es scheint mir deshalb wahrscheinlicher, dass folgendes Gleichgewicht besteht:

(6) 2 M.Cell.COCOCl $\rightleftharpoons$ M.Cell.COCO.M.Cell + $(COCl)_2$

Dieses stellt eine Disproportionierung zweier Moleküle Esterchlorid in ein Molekül neutralen Esters und ein Molekül Oxalylchlorid dar. Eine derartige Unbeständigkeit eines Oxalesterchlorids ist nicht neu. Abbot, Mc Kenzie und Ross (41) haben gezeigt, dass saure Oxalsäure-bornylester unbeständig sind und leicht in den neutralen Ester übergehen. Auch die Bornyloxalsäurechloride zeigen analoges Verhalten. Schon früher hat Anschütz (42) Umwandlungen von Oxalsäure-Monoalkylester in Oxalsäure-dialkylester beschrieben.

Je mehr Base bei der Reaktion (6) zugegen ist, um so vollständiger muss das Oxalylchlorid nach (1) aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Dies würde erklären, warum bei zunehmendem Basenüberschuss die Gelbildung rascher erfolgt, auch wenn mehr als 1 Mol Oxalsäurechlorid pro 2 Mol OH zugegen sind. Der Einfluss der Base auf die Bildung des dreidimensionalen Neutralesters wäre hier abhängig vom Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten (1) und (6).

Auch bei Umsetzungen mit 1 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH können sich die Reaktionen (5) und (6) abspielen. Da es durchaus wahrscheinlich ist, dass sich stellenweise Methylcellulose-Oxalesterchloridgruppen einander gegenüberstehen. Die Gleichgewichte (5) und (6) sind deshalb zum Teil auch daran Schuld, dass in Reihe 1 die Erstarrungszeiten mit zunehmender Basenkonzentration kürzer werden.

Damit eine Disproportionierung eintreten kann, müssen zwei Esterchloridgruppen zusammenstossen. In der erstarrten Lösung ist die Beweglichkeit der Methylcellulosemoleküle und der an sie gebundenen Säurechloridgruppen sehr gering. Nicht jede Säurechloridgruppe wird deshalb an einem zur Disproportionierung führenden Zusammenstoss teilnehmen können. Auch in Gelen, die bei grosser Basenkonzentration hergestellt wurden, werden sich daher noch eine grosse Zahl Säurechloridgruppen befinden.

Zusammenfassend seien nochmals alle Teilreaktionen, die sich nebeneinander abspielen können, zusammengestellt *).

(1) $(COCl)_2$ 2 $C_7H_8.N(CH_3)_2$ ⟶ $(C_7H_8.N(CH_3)_2.(COCl))_2$

(2) $(COCl)_2$ + M.Cell ⟶ M.Cell.COCOCl + HCl

(3) HCl + $C_7H_8.N(CH_3)_2$ ⟶ $C_7H_8.N(CH_3)_2.HCl$

(4) M.Cell COCOCl + M.Cell ⟶ M.Cell.COCO.M.Cell + HCl

(5) 2 M.Cell COCOCl ⟶ M.Cell.COCO.M.Cell $(COCl)_2$

(6) M.Cell.COCOCl + $C_7H_8.N(CH_3)_2$ ⟶ M.Cell.COCOCl.$C_7H_8.N(CH_3)_2$

Das experimentelle Material reicht noch nicht aus, um das Ausmass der einzelnen Reaktionen abzuschätzen. Der Reaktionsmechanismus, wie er hier zusammengestellt worden ist, ist lediglich eine Annahme, die bis jetzt nicht mit den Versuchen

*) Die gebildenden Ester sind unterstrichen.

in Widerspruch steht. Es scheint jedoch sehr unwahrscheinlich, dass andere als die erwähnten Produkte in grossen Mengen auftreten können. Als Struktur, der bei genügendem Basenüberschuss hergestellten Gele, darf aus ihrer Bildungsweise gefolgert werden, dass sie aus neutralen dreidimensionalen Methylcellulose oxalestern bestehen, in denen noch unveresterte Hydroxyl- und Oxalesterchloridgruppen vorhanden sind.

Der Reaktionsmechanismus der Gelbildung unterscheidet sich charakteristisch von Reaktionen, die sich in flüssigen homogenen Medien abspielen. Im Gel sind die Reaktionskomponenten zum Teil an bestimmte Stellen gebunden, so dass sie nicht diffundieren können. Zur Umsetzung führende Zusammenstösse bleiben aus, weil beide Reaktionspartner unbeweglich sind. Es liegt hier eine sterische Hinderung besonderer Art vor. Bei den bekannten Fällen sterischer Hinderung können die reaktionsfähigen Gruppen wohl noch diffundieren, sie sind aber vor wirksamen Zusammenstössen durch benachbarte Gruppen geschützt. Hier dagegen sind die Gruppen ungeschützt, aber unbeweglich. Vielleicht ist diese Art der sterischen Hinderung für die strukturgebundenen Enzyme in der lebenden Zelle von besonderer Bedeutung(vgl. s.13).

6.) Die Gelbildung in verdünnten Lösungen.

Nachdem die Gelbildung mit Lösungen von 40 mgr Methylcellulose pro 1 cm^3 gelungen war, wurde versucht, wie weit die Lösungen verdünnt werden dürfen, um beim Verestern zu erstarren. Nach den Erfahrungen Staudingers am begrenzt quellbaren Polystyrol ist die Gelbildung sehr stark von der

Länge

der Fadenmoleküle abhängig. Um die Wirkung der Verdünnung allein auf die Gelbildung zu beobachten, wurden alle Versuche mit der gleichen Methylcellulose durchgeführt. Die Menge des Säurechlorids und der Base wurde der Zahl der freien Hydroxylgruppen angepasst und einzig das Volumen , in dem die Reaktionskomponenten gelöst waren, verändert.

Bei den verdünnten Lösungen erstarrt nicht die ganze Masse zugleich. Gewöhnlich beginnt die Gelbildung am Rand der Oberfläche. Nach einiger Zeit bildet sich oben in der Flüssigkeit ein Gallertzapfen, sodass beim Neigen des Glases die Lösung fest erscheint. Dies rührt vermutlich daher, dass sich in der Lösung das Gel erst in kleinen, unabhängigen Bereichen bildet. Die so entstandenen Teilchen sind der Brown'schen Bewegung wenig unterworfen und steigen infolge des Dichteunterschiedes von Methylcellulose und Chloroform an die Oberfläche *). Dort erhöht sich die Konzentration an Methylcellulose, was die Gelbildung beschleunigt. Der Gelklumpen an der Oberfläche kann durch Schütteln leicht zerrissen werden und die darunter befindliche Flüssigkeit kann wieder frei herumfliessen. Das Gel schwingt als Klumpen in der Lösung. Nach kurzem Stehen wird der Gelpfropfen an der Oberfläche wieder kompakt. Je nach der Konzentration erstarrt allmählich die Lösung ganz oder nur zum Teil. Im ersten Fall kann das Gel durch Schütteln meistens nicht mehr zerrissen werden.

Der Uebergang von flüssig zu fest vollzieht sich in stark verdünnten Lösungen viel langsamer als bei konzentrierten. Auch sind die entstehenden Gele weniger fest. Eine definierte

*) Dichte Methylcellulose 1,381
Dichte des Chloroforms 1,488

Erstarrungszeit lässt sich daher nur schwer angeben.

Die abgeschätzten Gelbildungszeiten einer Versuchsreihe sind in TabelleIIIzusammengestellt. Wie zu erwarten war,

Tabelle III.

Konzentration mgr pro 1cm^3	Erstarrungszeiten in Stunden
40	2,3 ; 2
25	10
20	19
15	Beginn n.25 Std.

Methylcellulose; 0,68 OH pro Glukoserest,in Chloroform-lösung.
1 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH.
2 Mol Dimethyl-p-toluidin pro 1 Mol OH

sinkt die Erstarrungszeit mit zunehmendem Reaktionsvolumen und die Gallerten werden lockerer. Je tiefer die Konzentration an Methylcellulose sinkt, umso schlechter lassen sich die Gelbildungszeiten reproduzieren. Gleich zusammengesetzte Proben der Konzentration 10 mgr pro 1 cm^3 und 1 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH und 2 Mol Base pro 1 Mol OH erstarrten nach ganz verschiedenen Zeiten zwischen 9 und 240 Stunden. Es war zu vermuten dass kleine Unterschiede in der Konzentration der Reaktionskomponenten bei verdünnten Lösungen die Erstarrungszeit bedeutend stärker beeinflussen als bei konzentrierten Lösungen. Um eine Vorstellung über diesen Einfluss zu erhalten, wurde eine Versuchsreihe angesetzt, in der die Säurechloridmenge schrittweise um 10 % abnahm. Die beobachteten Erstarrungszeiten sind in TabelleIV angegeben. Wenn sie auch nicht so weit auseinander

TabelleIV.

Mol Oxalylchlorid pro 2 OH	Erstarrungszeit
1,1	Beginn nach 190 Std.
1,0	nach 216 Std. zerreissbare Gallerte
0,9	Beginn nach 312 Std.

10 mgr M.cellulose in 1 cm^3 Chloroform 1 Mol Base pro Mol OH.

liegen wie bei den übrigen Versuchen, so scheint doch, dass kleine Fehler beim Dosieren des Säurechlorids grosse Abweichungen in der Erstarrungszeit hervorrufen. Da beim angewandten Verfahren leicht Fehler bis zu 10 % auftreten können, ist die Art des Ansetzens der Lösungen für niedere Konzentrationen an Methylcellulose offenbar ungeeignet.*) Eine neue Apparatur zu entwickeln, in der die verdünnten Lösungen zuverlässig untersucht werden können, hätte den Umfang dieser Arbeit überschritten.

Es sei nur noch erwähnt, dass die geringste Konzentration, bei der noch Gelbildung beobachtet werden konnte, 7,5 mgr pro cm^3 betrug (Methylcellulose wie in Tabelle III). In diesen wie auch bei höhern Konzentrationen befand sich neben dem Gel noch reichlich Flüssigkeit.

7.) Bestimmung der gebundenen Oxalsäure.

Um die gewonnene Vorstellung über die Struktur der Gallerten zu erhärten, wurde die Oxalsäure in den getrockneten Gelen quantitativ bestimmt. Mehrere Gele, die unter ähnlichen Bedingungen hergestellt worden waren, wurden vereinigt, um genügende Mengen zur Analyse zu erhalten. Auf diese Weise wurden 3 Präparate gewonnen. Das erste enthielt Proben, die mit 1 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH und 1,5 – 2 Molen Dimethyl-p-toluidin angesetzt worden waren. Das zweite umfasste die Gele mit 2 Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH und 2 – 8 Molen der Base. Im dritten waren Gallerten vereinigt, die in verdünnter Lösung (10 mgr pro 1 cm^3) mit einem Mol Oxalylchlorid pro 2 Mol OH und 2 Mol Base hergestellt worden waren.

Um das Dimethyl-p-toluidin-chlorhydrat, das sich bei der Veresterung gebildet hatte, und nicht umgesetztes Oxalylchlorid zu entfernen, wurden die Gele erschöpfend mit Chloroform und Methanol extrahiert.*) Das Methanol sollte alle noch vorhandnen Säurechloridgruppen verestern, auch diejenigen des Celluloseoxalesterchlorids.

Schon nach wenigen Stunden ist die Hauptmenge der löslichen Anteile extrahiert, was sich in der helleren Färbung der Gallerten äussert. Die Rückstände der eingedampften Extrakte sind nach 1-tägigem Waschen nur noch sehr klein. Sie bestehen zur Hauptsache aus Methylcellulose und Oxalsäure. Dies kann damit zusammenhängen, dass bei der verwendeten Apparatur kleinste Gelklümpchen beim Extrahieren fortgeschwemmt werden. Es darf deshalb angenommen werden, dass die niedermolekularen Anteile nach 2 Tagen ganz aus dem Gel entfernt sind.

Die getrockneten Proben wurden zur Oxalsäurebestimmung mit konzentrierter Salzsäure abgebaut, die Oxalsäure als Calciumsalz gefällt und gewaschen, und nach dem Auflösen in verdünnter Salzsäure mit $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganatlösung titriert.**)

Tabelle V.

Präp.	Oxalylchlorid/ Mol 2 OH	Base Mol/ Mol OH	Konz MC. mgr 1 cm^3	Oxalsäure mgr pro 100 mgr Ester	Oxalsäure ber.
1	1	1,5-2	40	5,44; 5,38	14,7
2	2	2 - 8	40	7,73 7,71	29,4
3	1	2	10	2,31 2,26	14,7

*) Beschreibung der Apparatur siehe Kapitel III.

**) Ausführliche Beschreibung im Kapitel III.

In der letzten Spalte ist der Oxalsäuregehalt angegeben, den die Ester aufweisen müssen, wenn alles eingewogene Oxalylchlorid an die Methylcellulose gebunden worden wäre. Die beobachteten Werte liegen alle tiefer als die berechneten. Dies kann daher rühren, dass ein Teil der Oxalsäure beim Waschen durch Verseifen abgespalten worden ist. Vielleicht genügten kleine Mengen Wasser,im Methanol, um Oxalsäure aus dem Ester abzuspalten *).

Wenn Oxalylchlorid in grösseren Mengen zur Veresterung angewandt wird, so steigt der Oxalsäuregehalt im Gel nicht wesentlich. Er bleibt weit unter dem Wert, der für den sauren Methylcelluloseoxalester berechnet wird und sogar unter denjenigen, des neutralen Esters. Die Annahme einer Disproportionierung des Methylcelluloseoxalesterchlorids, wie sie früher gemacht wurde (s.61), erklärt dieses Verhalten.

Die nach dieser Methode bestimmte Menge Oxalsäure entspricht nicht der Anzahl Verknüpfungen zwischen zwei Methylcelluloseketten. Es ist früher gezeigt worden (S.62) dass im Gel zahlreiche Oxalylchloridmolekeln mit Methylcellulose verestert sind, die keine Brücke zwischen zwei Methylcellulosemolekeln bilden. Zur genauen Festlegung der Verknüpfungszahl, müssen weitere analytische Methoden herangezogen werden, so z.B. eine quantitative Bestimmung aller Carboxylgruppen, die nicht mit der Methylcellulose verestert sind.

---

*) Im Wasser aufgequollene Gele verflüssigen sich nach 1 - 2 Tagen, was auf eine leichte Verseifbarkeit der Ester schliessen lässt, wie sie auch Caro bei Celluloseoxalaten beobachtet hat. (37). Dies wäre auch eine Erklärung dafür, dass nach längerem Auswaschen im Extrakt stets Methylcellulose und Oxalsäure nachgewiesen werden können.

8.) Methylcelluloseester höherer Dicarbonsäuren.

Methylcellulose lässt sich nicht nur mit Oxalylchlorid zu Hauptvalenzgelen verestern, sondern auch mit andern Dicarbonsäurechloriden wie Bernsteinsäurechlorid, Glutarsäurechlorid, usw.

In Tabelle VI sind die Einwagen und Erstarrungszeiten angegeben, bei denen verschiedene Dicarbonsäuren mit Methyl Cellulose verestert wurden.

Tabelle VI.

No	Mol Chinolin *) pro 1 Mol OH	Mol Säurechlorid pro 2 Mol OH **)	Erstarrungs zeit
1	8	8 Oxalylchlorid	wenige Min.
2	8	8 Bernsteinsre.-chlorid	15 Min.
3	8	8 Glutarsre.chl.	6 Stdn.
4	8	8 Sebazinsäure-chlorid	ca.14 Stdn.

Konzentration 75 mgr. Methylcellulose pro 1 cm^3. 0,6 OH pro Glukoserest.

Trotz der mangelhaften Versuchstechnik konnte mit allen Dicarbonsäuren eine Veresterung erzielt werden. Je höher das Molekulargewicht der Dicarbonsäuren ist, umso langsamer tritt die Gelbildung ein.

Mit Malonsäurechlorid liess sich die Methylcellulose unter diesen Bedingungen nicht sauber verestern, weil es sich mit Chinolin umsetzt. Auch die Veresterung mit Oxalylchlorid war von Nebenreaktionen begleitet. Die höhern Säurechloride geben mit Chinolin in Chloroform dunkelrot gefärbte Lösungen, die mit Alkoholen glatt reagieren.

*) Diese Versuchsreihe wurde vor den früher erwähnten durchgeführt. Als Base benutzte ich damals noch Chinolin. Das Verfahren zur Dosierung des Säurechlorids war noch ungenau.

**) Die Darstellung und Reinigung der Säurechloride ist in Kapitel III beschrieben. (vgl.KapIII)

9.) Die Veresterung von Acetylcellulose mit mehrbasischen Säuren.

Ausser Methylcellulosen können auch andere Cellulosederivate mit Dicarbonsäurechloriden verestert werden. Praktisch kommen nur solche in Frage, die in Lösungsmitteln ohne Hydroxylgruppen löslich sind. An einigen Beispielen sei gezeigt, dass sich partiell acetylierte Cellulose leicht zu neutralen, dreidimensional-makromolekularen Estern verestern lassen. Die Acetylcellulosen enthielten durchschnittlich 0,61 und 0,87 freie Hydroxylgruppen pro Glukoserest, was einem Acetylgehalt von 54,6 bzw. 50,8 % entspricht. Sie wurden in Dioxan gelöst. Die Einwagen und die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

No	OH pro Glukoser.	Säure-chlorid	Base	Erstarr.zeit	Bemerk.
1	0,87	Oxalylchl.	-	wenige Min.	
2	0,87	Bernstein-srechlorid	Dimethyl-anilin	2 Tage	
3	0,6	Glutarsre. chlorid	Dimethyl-anilin	3 Tage	Kristalle in der Gallerte

Die Konzentration an Acetylcellulose betrug 1,4 %. Das Säurechlorid wurde etwa in 10-fachem Ueberschuss zugefügt (10 Mol pro 2 Mol OH) *). Trotzdem erstarrten die Lösungen, da auch die Base zum Teil in grossem Ueberschuss zugegen war. Bei höheren Dicarbonsäurechloriden kann Dimethylanilin als Base verwendet werden, ohne dass Nebenreaktionen zu befürchten sind. In der Gallerte, die mit Glutarsäurechlorid hergestellt worden war, wuchsen nach dem Erstarren der Lösung schöne gelbe Kristall-

*) Die Einwagen waren bei diesen Versuchen noch sehr ungenau. (vgl. Kap.III)

nadeln von Dimethylanilinchlorhydrat von der Gefässwand in die Gallerte hinein.

Wenn auch die Durchführung dieser Versuche manche Unsicherheit in sich schliesst, so geht doch aus ihnen hervor, dass sich Acetylcellulose wie Methylcellulose zu neutralen Dicarbonsäureestern verestern lassen.

In den ersten Versuchen über die Veresterung von Cellulosederivaten mit mehrbasischen Säuren brachte ich Acetylcellulose mit Siliciumtetrachlorid zur Umsetzung. Siliciumtetrachlorid löst sich leicht in Dioxan und fällt, wenn es in kleinen Mengen zugefügt wird, die Acetylcellulose nicht aus.

Weil sich keine Base finden liess, die nicht mit Siliciumtetrachlorid in Dioxan unlösliche Additionsverbindungen gab, wurde auf Basenzusätze verzichtet. Unter diesen Umständen musste ein Abbau der Acetylcellulose durch Chlorwasserstoffsäure befürchtet werden. In Vorversuchen konnte aber festgestellt werden, dass Acetylcellulose in absolut wasserfreien Lösungsmitteln durch Chlorwasserstoff nur sehr langsam gespalten wird. Der Abbau einer Vorratslösung wurde durch Viskositätsmessungen in einem Ostwaldschen Viskosimeter verfolgt. Diese enthielt 7,5 mgr. Acetylcellulose und 20 mgr. Chlorwasserstoff pro cm^3 Dioxan gelöst, das über Natrium destilliert worden war. Die Acetylcellulose war vorher im Hochvakuum getrocknet worden. Der Lösung, die sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt warm wurden 3 mal Proben entnommen, die im Viskosimeter aufbewahrt und deren Viskositäten von Zeit zu Zeit gemessen wurden. Die Abnahme der Viskosität mit der Zeit ist aus Fig. 4 ersichtlich. Bei der Entnahme der Proben war nicht zu verhindern, dass die Lösung kurze Zeit mit feuchter Luft in Berührung kam. Es ist zu

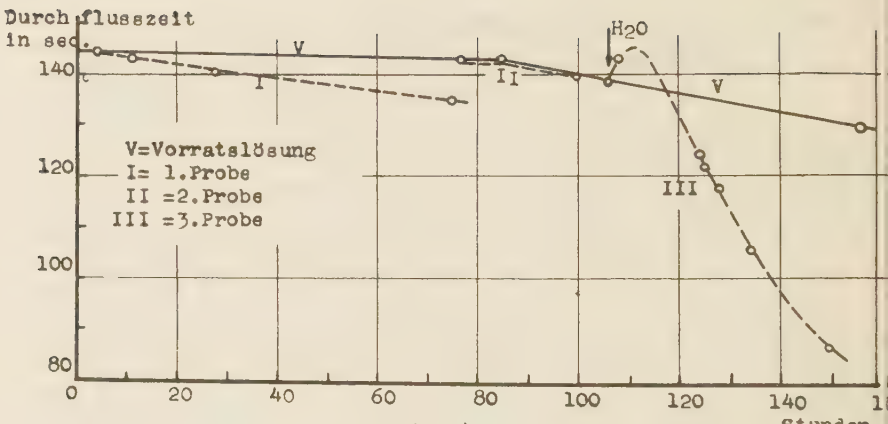


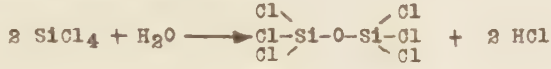
Fig. 4

vermuten, dass diesem Umstande der geringe Abbau zuzuschreiben ist. Der dritten Probe wurde 1 Tropfen Wasser zugesetzt, um zum Vergleich den Abbau mit wasserhaltigem Dioxan zu beobachten. Der Viskositätsabfall ist bei Gegenwart von Wasser bedeutend rascher. Ohne Wasser findet nur sehr langsam ein Abbau statt. Es konnte deshalb angenommen werden, dass bei der Veresterung mit Siliciumtetrachlorid ohne Base nur ein geringer Abbau der Acetylcellulose eintritt.

Siliciumtetrachlorid wurde ursprünglich als Säurechlorid gewählt, weil sich Silicium besonders leicht quantitati bestimmen lässt. Der Siliciumgehalt eines Esters gibt jedoch noch keine Anhaltspunkte über die Zahl der Bindungen zwischen zwei Gelteilchen. Siliciumtetrachlorid ist 4-fach reaktionsfähig und kann sich daher mit 1 bis 4 Methylcellulosemolekeln verbinden. Um beständige Ester zu erhalten, ist man genötigt, nach dem Auswaschen des unveränderten Säurechlorids mit einem niedermolekularen Alkohol alle Säurechloridgruppen zu verestern. Die Anzahl der Verknüpfungen zwischen den Gelteilchen könnte

durch Bestimmen der Menge des niedermolekularen Alkohols im gereinigten Gel ermittelt werden.

Spuren von Wasser, die zum Siliciumtetrachlorid gelangen, verursachen die Bildung von höhermolekularen Kieselsäurechloriden nach dem Schema:



Solche höhermolekulare Kieselsäurechloride setzen sich mit Acetylcellulose ebenso leicht um, wie das Siliciumtetrachlorid. Dabei entstehen auch dreidimensionale Makromoleküle, in denen aber die Brücken zwischen 2 Acetylcelluloseketten zwei oder mehr Siliciumatome enthalten. Im Gegensatz dazu werden die Dicarbonsäurechloride durch Wasser in Säureanhydride verwandelt und können mit Cellulose nicht mehr reagieren, weshalb sie zur übersichtlichen Veresterung geeigneter sind als Siliciumtetrachlorid

In Tabelle VIII sind die Ergebnisse der Veresterungsversuche mit Siliciumtetrachlorid zusammengestellt.

Tabelle VIII.

No	Acetylgehalt	Konz.	Mol $SiCl_4$ / pro Mol OH	Erstarr. Zeit	Stabilisiert mit	SiO_2 Gehalt gef.	ber.
1	54,6 % = 0,8 OH	1,5 %	10	1 Tag	H_2O	20 %	4,6 %
2		1,5 %	14	15 Min.	H_2O	2,2 %	4,6 %
3		1,0 %	9	3 Tage	Isopropylalkohol	4,4 %	4,0 %

Auch hier waren mangels einer geeigneten Apparatur die Einwagen an Siliciumtetrachlorid viel zu gross und ungenau. Bemerkenswert ist, dass trotz des grossen Ueberschusses an Säurechlorid sogar ohne Base Gelbildung eintritt.

Die Gallerten wurden mit Dioxan und Benzol unter Feuchtigkeitsausschluss extrahiert und dann mit Wasser oder Isopropylalkohol*) stabilisiert. Durch Veraschen der getrockneten Gele wurde die Menge Siliciumdioxyd bestimmt. Den gefundenen Werten sind in der letzten Spalte der Tabelle VIII diejenigen gegenübergestellt, die ein Ester aufweisen müsste, in dem an Stelle von je 2 OH-Gruppen der Acetylcellulose der Rest -O-Si-O- sitzt; dessen Formel also

$$\left[(C_6H_7O_2).2,4(OCO.CH_3).\frac{0,6}{2}(O-SiO-O)\right]_n$$

lautet. Beim Ester, der mit Isopropylalkohol stabilisiert worden war, ist der SiO_2-Gehalt des Esters

$$\left[(C_6H_7O_2).2,4(OCOH_3).\frac{0,6}{2}(O-Si(OC_3H_7)_2-O)\right]_n$$

zum Vergleich angegeben.

Die Annahme, dass alle Siliciumatome sich nur mit 2 Acetylcellulosemolekeln verbinden, ist willkürlich und wird den Tatsachen kaum entsprechen. Sicher kommen auch an 3 oder 4 Acetylcellulosemolekel gebundene Siliciumatome vor. Ferner ist nicht sicher, ob statt der -O-SiO-O- nicht auch $-O-Si(OH)_2-O-$ Brücken auftreten. Eine Uebereinstimmung mit den gefundenen Werten kann daher nicht mehr bedeuten, als dass es sich um Produkte ähnlicher Struktur handelt.

Die Werte der 2. und 3. Gallerte stimmen mit den berechneten den Umständen entsprechend gut überein. Bei Gel No. 1 waren vermutlich die Apparatur und das Dioxan nicht genügend wasserfrei, sodass sich Brücken mit mehreren Siliciumatomen bilden konnten.

Aus Acetylcellulosen und Siliciumtetrachlorid lassen sich leicht Ester herstellen, die 3-dimensionale Makromoleküle

*) Isopropylalkohol wurde gewählt, weil Kieselsäureester sekundärer Alkohole weniger leicht verseifbar sind als diejenigen primärer Alkohole.

sind. Ihre Konstitution kann aber nicht ermittelt werden. Es hat daher keinen Sinn, sie zu Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschafte der Gele heranzuziehen.

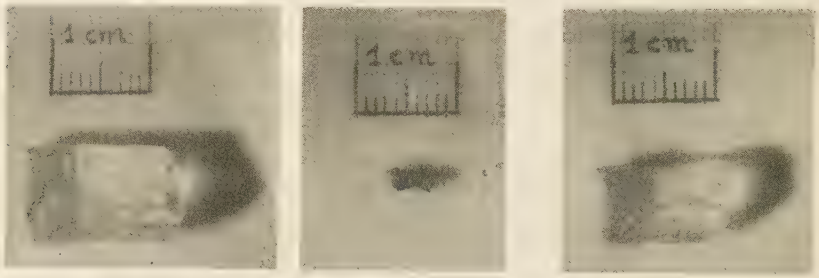
10.) Eigenschaften der Gele.

1.) Verhalten bei Temperaturerhöhung. Hauptvalenzgele unterscheiden sich von Nebenvalenzgelen dadurch, dass sie sich bei mässigem Erwärmen nicht verflüssigen. Um zu überprüfen, ob die hergestellten Gele sich auch in dieser Eigenschaft wie Hauptvalenzgele verhalten, wurden 3 Proben verschiedener Zusammensetzung erwärmt. Das Molverhältnis des Säurechlorids: Base: OH war bei der ersten und dritten 1:4:2, bei der zweiten 2:8:2. Die erste und die zweite waren bei einer Konzentration von 40 mg Methylcellulose pro cm^3, die dritte bei 10 mgr. pro cm^3 hergestellt worden.

Die Gallerten wurden im Wasserbad bis zu 60^o erwärmt. Höher durfte die Temperatur wegen des Siedens des Chloroforms nicht getrieben werden. Nach 3 Stunden zeigten die Gele kein Anzeichen einer beginnenden Verflüssigung. Durch geringes Verdunsten von Chloroform schrumpften die Gele ein wenig zusammen. Nach dem Abkühlen wurden die Proben mit gleichem Volumen Chloroform überschichtet und nochmals auf 60^o erwärmt. Nach kurzer Zeit quollen die Gele bis zum ursprünglichen Volumen auf, blieben aber dann während drei Stunden unverändert. Anzeichen einer Auflösung waren nicht zu beobachten.

2.) Begrenzte Quellbarkeit. Die zweite typische Eigenschaft der Hauptvalenzgele ist die begrenzte Quellbarkeit. Die zu unter-

Fig.5 Zylindrisches Gallertstück. Methylcellulose-Oxalsäure-este 10 mgr Methylcell.pro cm^3, 0,68 OH pro Glucoserest, $1(COCl)_2/2$Mol Vergrösserung 2:1

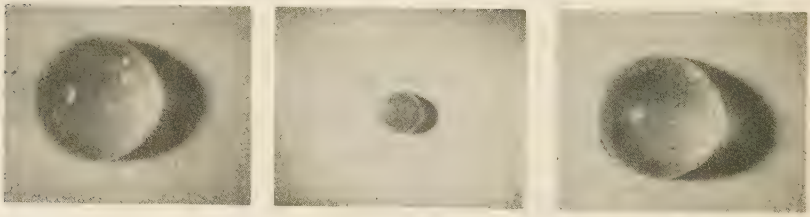


In $CHCl_3$ aufgequollen.

Dasselbe Stück eingetrocknet.

Dasselbe Stück wieder aufgequollen.

Fig.6 Halbkugelförmiges Gallertstück. Methylcellulose-oxalsäureester . 25 mgr Methylcellulose pro cm^3, 0,68 OH pro Glucose-rest, $1(COCl)_2$ pro 2 Mol OH . Vergrösserung 2,4 :1.

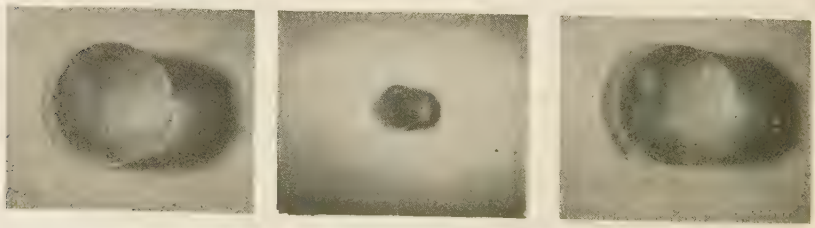


In $CHCl_3$ aufgequollen. Gew.:0,493gr.

Dasselbe Stück eingetrocknet. Gew.:0,016 gr.

Dasselbe Stück wieder aufgequollen. Gew.: 0,506 gr.

Fig.7 Zylindrisches Gallertstück. Methylcellulose-Oxalsäureester. Wie in Fig.6 . Vergrösserung 2,4 : 1



In $CHCl_3$ aufgequollen. Gew. :0,598gr.

Dasselbe Stück eingetrocknet. Gew.: 0,018gr.

Dasselbe Stück wieder aufgequollen. Gew.: 0,594 gr.

suchenden Gele wurden zur Reinigung von Base und Säurechlorid erschöpfend extrahiert und nach dem völligen Aufquellen in Chloroform photographiert (vgl. Fig. 5–7). Durch Verdunsten von Chloroform kühlt sich die Oberfläche der Stücke derart ab, dass sie sich nach kurzer Zeit mit Wasser aus der Luft beschlägt. Zum Photographieren mussten daher die Stücke in einer Petri – Schale neben Calciumchlorid und einen mit Chloroform getränkten Wattebausch gebracht werden. Die Schalen wurden mit einer planparallelen Glasplatte bedeckt. (Fig. 8). Konzentriertere Gallerten wurden in offenen Wägegläsern an der Luft und später im

Fig. 8

Vakuumexsiccator über Paraffin getrocknet. Die vorher goldgelben Gallertstücke *) schrumpften dabei zu unscheinbaren, gelbbraunen Krümchen zusammen. Beim Eintrocknen werden die Gele klebrig. Da sie leicht an der Unterlage haften bleiben, verzerren sie sich beim Schrumpfen. Bei erneutem Aufquellen gleichen sich die Spannungen aus und die Stücke nehmen wieder die alte Form an. Verdünnte Gallerten sind solchen Deformationen beim Eintrocknen mehr ausgesetzt als die konzentrierten. Sie wurden deshalb zum Schrumpfen auf eine Quecksilberoberfläche gebracht.

*) Die Farbe rührt wahrscheinlich von Oxydationsprodukten des Dimethyl-p-toluidins her, die nicht extrahiert werden können.

Sämmtliche Gallerten zeigten das Verhalten von Hauptvalenzgelen, wie aus den Figuren 5–7 ersichtlich ist. Das Volume das ein Gel bei seiner Entstehung einnimmt, wird später beibehalten, auch wenn noch Lösungsmittel zugefügt wird. Das Volumen, in dem sich das Gel gebildet hat, ist daher gleich dem maximalen Quellungsvolumen im betreffenden Lösungsmittel. Die Quellungseigenschaften werden nicht nur durch die Zahl der Bindungen zwischen den Methylcelluloseketten bedingt, sondern auch durch das Reaktionsvolumen. Im Zustand, in dem die Moleküle verknüpft worden sind, können sie wohl näher zueinander rücken, aber sich nicht weiter voneinander entfernen. Ein Gel, das ohne vorher gewaschen worden zu sein, längere Zeit in schwach geschrumpften Zustand aufbewahrt wird, verliert die Fähigkeit, wieder zum ursprünglichen Volumen aufquellen zu können. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in ihnen noch reaktionsfähige aber sterisch gehinderte Gruppen vorhanden sind, die beim Schrumpfen in die Nähe eines Reaktionspartners rücken und sich deshalb umsetzen können, wobei eine neue Verknüpfungsstelle zwischen zwei Methylcellulosemolekeln entsteht.

Viele Gele zeigten bei langem Stehen im verschlossenen Gefäss Synärese. Meistens schieden sie nur ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit aus einem Gelvolumen von 1–3 cm^3 aus. Die Erscheinung konnte in keinen Zusammenhang mit dem Gehalt an Oxalylchlorid und Base oder mit dem Reaktionsvolumen gebracht werden.

3.) Festigkeit. Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass die Gele, die aus verdünnten Lösungen entstanden sind, durch Schütteln zerrissen werden können.

Erreicht die Gallerte einen gewissen Grad an Festigkeit

so schwingt sie beim Erschüttern in Resonanz mit dem Gefäss.*) Man kann dies deutlich wahrnehmen, wenn man das Reagensglas am obern Ende hält und es mit seinem untern Ende, in dem sich das Gel befindet, leicht auf den Handrücken schlägt.

Die getrockneten Ester unterscheiden sich im Aussehen nicht von andern Cellulosederivaten, die durch Eindampfen ihrer Lösungen erhalten wurden.

11.) Neutrale Celluloseschwefelsäureester.

Knoevenagel und König (43) haben schon 1922 die Gelbildung beschrieben, die unter Umständen beim Acetylieren von Cellulose auftritt. Sie konnten beobachten, dass Lösungen, in denen Baumwolle mit Eisessig und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Sulfoessigsäure als Katalysator acetyliert worden waren, nach einigen Tagen erstarrten. Wasser durfte nur in geringen Mengen zugegen sein. In Tabelle IX sind einige Versuche Knoevenagels und Königs zusammengestellt.

Die Verfasser unterscheiden Verseifungs- und Kondensationsgelatinierung. Die Gelbildung ist bei der ersten auf ein Sinken der Löslichkeit der Acetylcellulose infolge Verseifung der Acetylgruppen zurückzuführen. Bei der zweiten entstehen vermutlich durch Kondensation von Aldehydgruppen unlösliche Produkte. Analytisch lässt sie sich am Absinken der Kupferzahl erkennen. Die bei der Acetylierung beobachtete Gelierung wurde auf Grund des nur geringen Abfalls der Acetylzahlen und Sinkens der Kupferzahlen als Kondensationsgelatinier-

*) Dickwandige Reagensgläser mit eingeschliffenem Stopfen, die bis zu 1/4 mit Gel angefüllt sind. Die Grösse der Gläser ist für die Erscheinung nicht wesentlich.

Tabelle IX.

Herst. Verf.	mgr Kathal. pro 100g Watte	Acetylcell. vor Gelatin.		Acetylcell nach Gelat.		Löslichkeit der gelatin. Acetylcellulose			
		Acetyl-Zahl	Cu-Zahl	Acetyl-Zahl	Cu-Zahl	Eisessig	$C_2H_2Cl_4$	Milchsre.Est.	Alk.het.
Watte	18,8 H_2SO_4	44,3	3,03	43,6	2,2	unl.	nach	unl.	unl.
Eisessig	37,6 "	45,3	3,25	43,8	3,1	"	läng.	"	"
Acet-	56,4 "	45,5	4,1	43,2	3,3	"	Ste-	"	"
anhydrid	96,0 "	45,6	5,3	44,7	4,2	unl.	hen	"	"
	117,5 "	47,5	5,7	nicht	gel.	-	gelöst	-	-
	10,7 Sulfo-essigsre.	44,2	3,3	43,9	2,3	unl.	"	unl.	unl.

Herst. Verf.	mgr Kathal. pro 3gr Ac-Cellulose	gelatinierte Ac.Cell.			Lösl. d. gelat. Ac.Cell.				
		saure Verseifung Acet.Zahl	alkal. Acet.Zahl	Cu-Zahl	75%h. Alko.	Eis-essig	$C_2H_2Cl_4$	Milch. sre.est.	Ace-ton
Ac.Cell.									
37,9%Ac.	47,7 H_2SO_4	63,2	36,8	2,0	unl.	unl.	nach	unl.	unl.
Cu-Z.2,5	57,2 "	43,1	42,8	1,5	"	"	länger-	"	"
abs.H_2O-	79,6 "	40,3	40,0	2,2	"	"	Stehen	"	"
frei in	96,4 Sulfo-essigsre.			2,3	"	"	gelöst	"	"
Eisessig	128,6 "			2,5	"	"	"	"	"
	160,8 "			2,4	"	"	"	"	"

ungen aufgefasst. Eine genauere Erklärung, welche Gruppen Kondensation bewirken, konnte damals nicht gegeben werden, da die Konstitution der Cellulose noch nicht erforscht war. Heute, wo diese bekannt ist, können die Versuche nach einem neuen Gesichtspunkt gedeutet werden.

In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, dass Cellulosederivate mit zweibasischen Säuren leicht zu dreidimensionalen Makromolekulen verestert werden können. Die Voraussetzungen zu ihrer Bildung sind auch bei den Versuchen Knoevenagels gegeben. Als zweibasische Säure ist Schwefelsäure oder Sulfoessigsäure vorhanden. Bei nahezu denselben Reaktionsbedingungen haben Cross, Bevan und Briggs (44) die Bildung von Cellulosesulfoacetaten beobachtet, sodass auch bei Knoevenagel eine Veresterung der Cellulose mit Schwefelsäure anzunehmen ist. In Tabelle X sind die Reaktionsbedingungen nach Cross und die nach Knoevenagel verglichen.

Tabelle X.

Knoevenagel & König	Cross, Bevan & Briggs.
1 Teil Baumwolle	1 Teil Baumwolle
8 Teile Eisessig-acetanhydrid 1:1	6 Teile Eisessig-acetanhydrid 1:1
0,02–0,096 gr. H_2SO_4	0,38 gr H_2SO_4
Reaktionstemperatur 50°	Reaktionstemperatur 30°
Gel nach 2–3 Tagen	Lösung nach kurzer Zeit ausgefällt.

Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Menge Schwefelsäure und in der Beobachtungsdauer. Knoevenagel hat kleinere Konzentration an Schwefelsäure angewandt und damit die Möglichkeit

der Bildung neutraler, gelbildender Celluloseschwefelsäureester erhöht, in denen die Schwefelsäure mit zwei Cellulosemolekeln verknüpft ist. Es ist bereits früher auseinandergesetzt wurden, (s. 53), dass ein Ueberschuss an Säurechlorid die Bildung von neutralen Estern und damit die Gelbildung verhindern kann. Cross und Mitarbeiter erhielten bei ihren Acetylierungen keine Gele, vermutlich weil sie mehr Schwefelsäure verwendeten. Mit 0,12 gr Schwefelsäure pro 1 gr Baumwolle erstarrten auch die Lösungen Knoevenagels nicht mehr. Die Eigenschaften der Gallerten, wie sie die Verfasser beschreiben, stimmen mit der Auffassung einer Hauptvalenz-gelbildung gut überein. In sämmtlichen beigezogenen Lösungsmitteln waren die Gallerten unlöslich. Einzig in Acetylen-tetrachlorid verflüssigten sie sich nach einiger Zeit *).

In den gewaschenen Gelen bestimmte Knoevenagel 0,02 – 0,04 % Schwefelsäure,(bezogen auf den getrockneten Ester) Wenn auch diese Mengen sehr klein sind, so können sie doch genügen, um die Acetylcellulosemoleküle zu einem Hauptvalenzgel zu verknüpfen.

Mit Zinkchlorid als Katalysator konnten nie Gele erhalten werden, was sich mit meiner Annahme ohne weiteres deuten lässt. Auf Grund aller dieser Erscheinungen darf vermutet werden, dass in den Gelen Knoevenagels und Königs neutrale Cellulose-Schwefelsäureester enthalten sind, in denen die Säure die Cellulosemoleküle zu dreidimensionalen Makromolekülen verknüpft.

*) Es ist bekannt, dass Acetylen-tetrachlorid namentlich bei Belichtung Chlorwasserstoff abspaltet. Daher ist es möglich, dass die Löslichkeit der Gele in diesem Lösungsmittel auf einem Abbau der Cellulose beruht.

12.) Variation der Struktur der Gele von Methylcelluloseoxalsäureestern.

Im bisherigen Teil der Arbeit ist gezeigt worden, dass sich Cellulosederivate mit verschiedenen mehrbasischen Säuren verestern lassen. Bei geeigneten Versuchsbedingungen können Ester von dreidimensionalem-makromolekularem Bau erhalten werden. Diese bilden Hauptvalenzgele, deren Konstitution in verschiedenen Fällen ermittelt werden kann. Die Gele wurden in der Absicht hergestellt, allgemeine Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Struktur von Hauptvalenzgelen, die sich aus Fadenmolekülen aufbauen, zu erkennen. Dazu müssen die Eigenschaften von Gelen verglichen werden, die durch bekannte kleine Unterschiede in ihrer Struktur voneinander abweichen. Im Folgenden sei gezeigt, wie sich die beschriebenen Gele in ihrem Bau variieren lassen, wobei ich mich auf die Methylcelluloseoxalsäureester beschränke.

Die Zahl der Bindungen zwischen den Gelteilchen, als die hier Methylcellulosemolekeln zu betrachten sind, kann auf zwei Arten verändert werden. Einmal lassen sich Methylcellulosen mit wechselndem OH-Gehalt verestern, wobei die Bedingungen so zu wählen sind, dass je zwei Methylcellulosemoleküle sich mit einem Oxalylchloridmolekül umsetzen. Oder es wird nur soviel Säurechlorid zugefügt, dass sich bloss ein bestimmter Bruchteil der OH-Gruppen verestert. Die genaue Zahl der Bindungen zwischen zwei Methylcellulosemolekeln ist durch die Einwage an Säurechlorid und die Zahl der OH-Gruppen noch nicht bestimmt, da nicht jedes Oxalylchloridmolekül eine "Brücke" bildet. Hiezu müssen noch weitere analytische Methoden herangezoger werden.

Weiter kann die Länge der Celluloseketten verändert werden. Nach Erfahrungen Staudingers am begrenzt quellbaren Polystyrol, ist zu erwarten, dass mit zunehmender Länge der Celluloseketten weniger Säurechlorid zur Gelbildung erforderlich wird. Die minimale Menge Dicarbonsäurechlorid, die bei bestimmter Methylcellulose-Konzentration eine Lösung nach bestimmter Zeit zum Erstarren bringt, ist charakteristisch für das Cellulosepräparat. Ein ähnliches Kriterium bedeutet die maximale Verdünnung, bei der noch Gelbildung erzwungen werden kann.

Der Berechnung der mechanischen Eigenschaften dieser Hauptvalenzgele dürfte zweckmässig eine ähnliche Netzstruktur zugrundegelegt werden, wie sie von Hermans (19) für andere Gele vorgeschlagen worden ist. Sie sollte dem tatsächlichen Bau dieser Gele besonders im gequollenen Zustand sehr nahe kommen. Gegenüber den Gelen, die Hermans und Kratky untersucht haben, besitzen die Cellulose-oxalsäureester-Gele den Vorteil, dass die Bindung zwischen den Gelteilchen wenigstens im gequollenen Zustand ermittelt werden können. Es sollte auch möglich sein, das maximale Quellungsvolumen aus der Kettenlänge und der Verknüpfungszahl für bestimmte Gele im Voraus zu berechnen. Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten wird entweder einen Beweis liefern für das Vorliegen der Netzstruktur oder neue Probleme aufwerfen, die zu einer Vertiefung unserer Kenntnis über den Gelzustand führen.

Für derartige Untersuchungen müssen die Methylcellulosen möglichst einheitlich und genau definiert sein. Als Ausgangsmaterial sind polymer-homologe Reihen erforderlich,

deren Glieder alle denselben Methoxylgehalt aufweisen, oder Cellulosen, deren Molekulargewicht gleich, aber deren Methoxylgehalt verschieden ist. Solche Reihen können hergestellt werden, indem wasserlösliche Methylcellulosen nach Signer und Liechti (45) fraktioniert werden und nachträglich, wie im Kapitel III beschrieben, auf den gewünschten Methoxylgehalt gebracht werden. Zweifellos lassen sich chloroformlösliche Methylcellulosen auch mit Ligroin fraktionieren.

Dies mag genügen, um zu zeigen, dass der Bau der beschriebenen Cele vielseitig variiert werden kann. Die Celle-arten eignen sich deshalb gut zum Studium der Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Struktur der Hauptvalenzgele.

III. Kapitel.

DIE AUSFUEHRUNG DER VERSUCHE.

1.) Die Darstellung der Gele.

Die im Kapitel II beschriebenen Gallerten wurden in 2 verschiedenen Apparaturen hergestellt. In der Ersten konnten 20 - 40 cm^3 Lösung angesetzt werden; sie war zur Veresterung der Acetylcellulosen bestimmt. (Kap. II, 9). In der Zweiten, die ich zur Gelierung der Methylcellulosen benutzte, (Kap. II, 4, 5), konnten 1 - 8 cm^3 Lösung untersucht werden.

Da Säurechloride sehr empfindlich gegen Wasser sind, musste besonders darauf Acht gegeben werden, dass die Ausgangsmaterialien und das Lösungsmittel gänzlich wasserfrei waren. Bei den üblichen Einwagen von ca 10 mgr. Oxalylchlorid genügen schon 0,7 mgr. Wasser, um das Säurechlorid zur Hälfte zu zersetzen. Das Ansetzen der Lösung wurde daher möglichst in einer geschlossenen, sorgfältig getrockneten Apparatur vorgenommen.

1.) Versuchsanordnung zur Herstellung von 10 - 40 cm^3 Gel.

Nach einigen missglückten Versuchen konnten in der nachfolgend beschriebenen Apparatur die ersten Gallerten dargestellt werden Siehe Fig. 9.

Zum Destillieren des Lösungsmittels dient das Destillierkölbchen A mit Tropftrichter B, einem Rückflusskühler C,

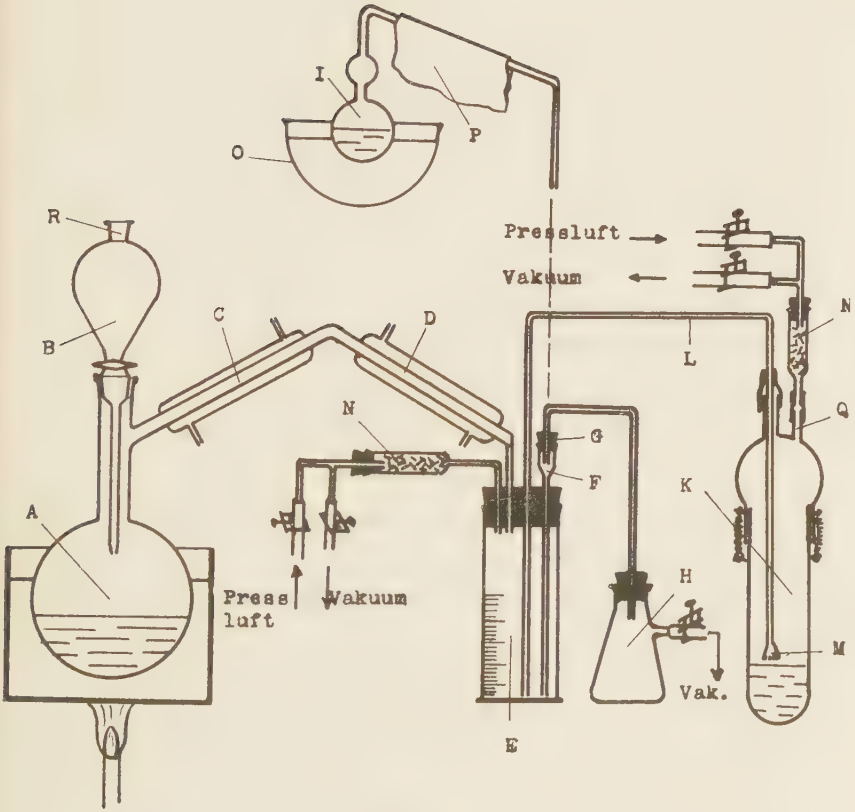

I
O
P
R
B
C
D
Pressluft
Vakuum
N
L
Q
N
G
F
K
A
H
Press
luft
Vakuum
M
Vak.
E

Fig. 9

einem absteigenden Kühler D und einem Messzylinder E als Vorlage. E ist mit einem bis auf den Boden tauchenden Trichter F versehen. Mit einem Gummistopfen kann bei G entweder eine Saugflasche H zum Absaugen von Lösungsmittelresten oder ein Kölbchen I, aus dem man das Säurechlorid destilliert, angeschlossen werden. Mit dem Messgefäss E ist das Reaktionsgefäss K durch ein gebogenes Glasrohr L verbunden, das bis auf den Boden des Messzylinders reicht. Das andere Ende des Rohres im Reaktionsgefäss ist mit einer kleinen Filterplatte M (Schott G 0) versehen. Das Reaktionsgefass kann gehoben oder gesenkt werden, sodass das Filter mehr oder weniger in dieses hineinragt. Das Mess- und das Reaktionsgefäss kann durch die Calciumchloridröhren N, N' evakuiert, oder mit Luft, die über Schwefelsäure, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet worden ist, unter Druck gesetzt werden.

Das Ansetzen einer Lösung: Zum Trocknen der Apparatur lässt man eine Stunde lang getrocknete Luft von N' nach R strömen. Das Reaktionsgefäss wird sodann mit Acetylcellulose beschickt (ca 0,2 gr.), die man vorher im Hochvakuum (0,02 mm Hg) getrocknet hat. Um beim Einfüllen allfällig absorbiertes Wasser zu verdrängen, leitet man während einer weitern halben Stunde Trockenluft bei N ein. Inzwischen füllt man den Destillationskolben mit Dioxan und Natrium und erhitzt das Lösungsmittel ca eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Nach Abstellen des Luftstromes wird die zum Lösen der Acetylcellulose notwendige Menge Dioxan ins Messgefäss E destilliert, indem man solange als nötig Wasser statt durch den Rückflusskühler durch den absteigenden Kühler fliessen lässt. Das Dioxan wird mit Pressluft in das Reaktionsgefass gepresst. Beim Stehen über

Nacht löst sich die Acetylcellulose vollständig auf.

Um eine bestimmte Menge Säurechlorid zuzugeben, destilliert man vorerst einige cm^3 Dioxan ins Messgefäss. Das Säurechlorid wird in das Kölbchen I eingefüllt, gewogen, und hierauf zum Teil ins Messgefäss abdestilliert. Zum Erwärmen des Kölbchens benutzt man eine Schale O mit heissem Wasser; zum Kühlen ein Stückchen nasses Filtrierpapier P. Das Kölbchen wird mit dem nicht destillierten Säurechlorid zurückgewogen. Aus der Menge Lösungsmittel und dem abdestillierten Säurechlorid lässt sich das Volumen der Säurechloridlösung bestimmen, die zur Acetylcellulose gegeben werden muss. Den Rest der Lösung saugt man in die Flasche H ab. Zum Durchrühren der Acetylcellulose-Lösung, der das Säurechlorid zugefügt worden ist, kann trockene Luft von N her durch das Messgefäss und das in die Lösung eingetauchte Filter M geblasen werden.

Basenzusätze (vgl. Tabelle VII No 2,3) können in gleicher Weise wie das Säurechlorid zur Lösung gegeben werden. Die Apparatur bleibt geschlossen stehen, bis die Lösung erstarrt ist.

Das Aussehen der Lösungen bleibt beim Festwerden ganz unverändert. Weder eine Trübung, noch eine Verfärbung tritt ein. Unmittelbar vor dem Erstarren sind die Lösungen scheinbar nur wenig viskoser als zu Beginn des Versuchs. Die erst lockeren Gallerten werden nach mehreren Tagen allmählich fester.

Um die Gallerten auszuwaschen, wird das Reaktionsgefäss bei Q geöffnet. Mit einem trockenen Glasstab mit eingeschmolzenem Platindraht zerteilt man das Gel in kleine Stücke.

Vom Messgefäss her eingeblasene Luft verhindert das Eintreten von Feuchtigkeit durch die Oeffnung C. Das Filter M steht über der Gallerte.

Die Waschflüssigkeiten Dioxan oder Benzol werden über Natrium ins Messgefäss destilliert, von wo sie zur Gallerte gepresst werden. Von Zeit zu Zeit wird mit trockener Luft die Mischung durchgerührt. Ungefähr alle 4 Stunden saugt man die Flüssigkeit durch das Filter M und den Messzylinder E in die Flasche H, worauf neues Lösungsmittel zur Gallerte gegeben werden kann. Das Waschen wird solange fortgesetzt, bis kein Säurechlorid im Extrakt nachzuweisen ist. Nun wird Alkohol oder Wasser als Stabilisator dem Waschmittel zugesetzt (vgl. Versuche Tabelle VII) und in der üblichen Weise extrahiert, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr ausgewaschen wird. Die Gallerten können nun, ohne dass ein Abbau der Cellulose zu befürchten wäre, aus dem Messgefäss genommen werden und zuerst an der Luft, dann im Vakuum getrocknet werden.

Mit dieser Apparatur gelang es, die ersten Gallerten darzustellen. Sie besitzt aber mehrere Nachteile:

1. Die Versuchsanordnung ist kompliziert und erfordert umständliches Manipulieren. Es kann nur eine Gallerte auf einmal hergestellt werden. Das Verestern und das Waschen beansprucht in der Regel 2-3 Wochen. Während dieser Zeit können in der Apparatur keine andern Versuche gemacht werden.
2. Das Säurechlorid lässt sich mit obiger Anordnung nur ungenau abmessen. Wegen den meist niederen Siedepunkten (ca 60°) entweicht beim Destillieren das Säurechlorid zum Teil. Die Säurechloridlösung kann wegen des grossen Durchmessers des Messzylinders E nur auf 2 cm^3 genau abgemessen werden.

3. Kleinere Mengen als 10 cm^3 Gallerte lassen sich bei dieser Versuchsanordnung nicht darstellen.

Bei den Versuchen mit Methylcellulose standen nur kleine Mengen Ausgangsmaterial zur Verfügung, sodass die Veresterung in einer andern Apparatur vorgenommen werden musste. Als später Oxalylchlorid statt Siliciumtetrachlorid verwendet wurde, konnten auch Basen zugesetzt werden. Damit durften die Gallerten zum Waschen aus dem Reaktionsgefäss genommen werden, ohne dass ein Abbau zu befürchten war.

2.) Apparatur zum Verestern bei 1 - 8 cm^3 Lösung.

Zur Veresterung von Methylcellulose mit Dicarbonsäurechloriden wurde eine Versuchsanordnung verwendet, wie sie in Fig. 10 abgebildet ist. Der Destillierkolben A für Lösungsmittel ist derselbe wie in der ersten Apparatur. Er ist mit einem Vorratsgefäss B verbunden, das in eine Bürette C mündet. Diese fasst 5 cm^3 und ist in 1/10 cm^3 geteilt; unten ist sie mit einem Dreiweghahn D verschlossen, der mit Graphit geschmiert ist. Die Spitze der Bürette führt in das Reaktionsgefäss E,(auswechselbare Reagensgläser mit eingeschliffenem Stopfen (5-10 cm^3)). Die Gläser stehen in einem weiten Reagensglas F, das durch einen Gummistopfen mit der Bürette verbunden ist. Dieses sowie die Bürette und das Vorratsgefäss B sind mit seitlichen Ansätzen G H I versehen, durch die trockene Luft eingeleitet werden kann.

Ansetzen einer Gallerte: Die Apparatur wird eine Stunde lang getrocknet, indem man Luft von G nach K durchleitet. Die Methylcellulose, (50 oder 30 mgr.) wird in den Reagensgläsern E im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (ca 60 Stunden) und ihr Gewicht genau bestimmt. Die Reagens-

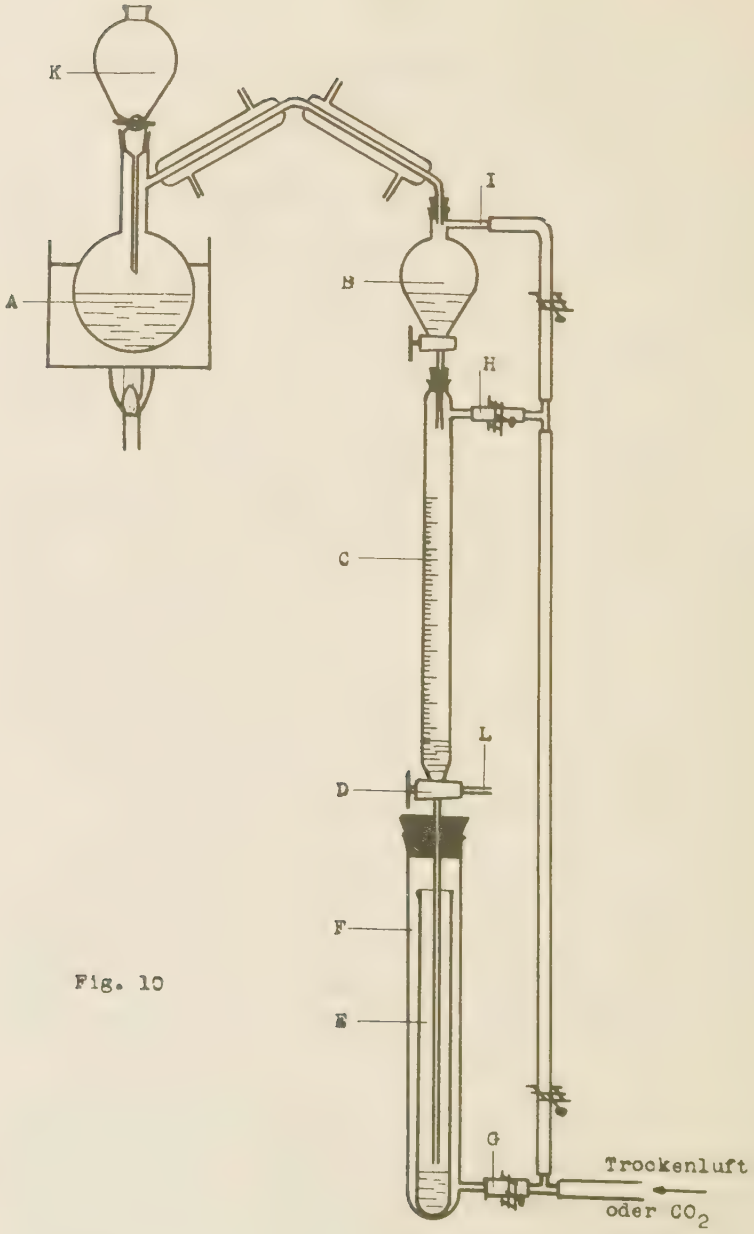


Fig. 10

gläser bringt man in das Gefäss F und öffnet sie, während ein trockener Luftstrom von G her Feuchtigkeit von der Oeffnung des Glases fernhält.

Chloroform destilliert man über Phosphorpentoxyd in das Vorratsgefäss. Mit der Bürette C kann daraus das notwendige Volumen Lösungsmittels genau abgemessen und zur Methylcellulose gegeben werden. Die seitliche Oeffnung L des Dreiweghahnes dient zum Entleeren des Bürettenschnabels. Das Glas F wird hierauf von der Bürette abgenommen und der Stopfen auf das Reaktionsgefäss aufgesetzt, während wieder trockene Luft von unten durch das Glas F streicht. Eine andere Probe Methylcellulose kann unmittelbar anschliessend auf die gleiche Weise mit Chloroform versetzt werden.

Die Dosierung des Säurechlorids und der Base erfolgt mit getrockneten, feinen Pipetten von 0,1 cm^3 Gesamtvolumen, die in 0,001 cm^3 geteilt sind. Diese sind oben mit kleinen Gummikappen zum Ansaugen und Auspressen der Flüssigkeit versehen. Säurechlorid und Base werden kleinen Gläsern entnommen, die in Reagensgläsern mit seitlichem Ansatz stehen, durch die trockene Luft zum Fernhalten von Feuchtigkeit eingeleitet wird. Vor und nach der Entnahme sind die Gläser verschlossen. Das Reaktionsgefäss befindet sich im Glas F, das von der Bürette abgenommen ist, und durch das trockene Luft von G her strömt. Mit den Pipetten gibt man erst die berechnete Menge Base und nach dem Durchmischen diejenige Säurechlorid zu *). Zuletzt verdrängt man die Luft im Reagensglas E durch trockenes Kohlendioxyd, damit keine Oxydation von Chloroform zu Phosgen stattfinden kann. Die Stopfen der Gläser werden paraffiniert und die

*) Dichte des Oxalylchlorids: 1,488
Dichte des Dimethyl-p-toluidins: 0,937

Lösungen im Dunkeln stehen gelassen. Das Waschen der Gele wird in einer andern Apparatur vorgenommen (s.101).

Schwierig bleibt das exakte Zufügen des Säurechlorids. Dieses wird für kurze Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, wobei es zum Teil zersetzt werden kann. Versuche mit Pipetten zur Blutuntersuchung nach Hirschfeld haben keine guten Resultate ergeben. Diese besitzen eine kleine Vorratsblase, der durch eine in mm^3 geteilte Kapillare, kleine Flüssigkeitamengen entnommen werden können.

Nach der Zugabe des Oxalylchlorids war jeweils eine geringe Gasentwicklung zu beobachten. Sie deutet auf eine Zersetzung von Oxalylchlorid durch Spuren von Wasser in CO und HCl. Der entwickelten Gasmenge nach zu schliessen, sind nur sehr kleine Mengen Säurechlorid zersetzt. (0,1 cm^3 Gas = 0,3 mgr Oxalylchlorid).

2.) Die Darstellung der Methylcellulosen.

Methylcellulosen müssen mindestens 33 % Methoxyl enthalten, wenn sie in Chloroform löslich sein sollen. Zu Beginn der Arbeit war noch unbekannt, welcher Hydroxylgehalt für die Umsetzung mit Dicarbonsäurechloriden am günstigsten ist. Es wurde deshalb ein Darstellungsverfahren gewählt, das gestattet, Methylcellulosen verschiedenen Methoxylgehaltes herzustellen.

Hess und Mitarbeiter (46) haben mit Natronlauge vorbehandelte Cellulose mit Dimethylsulfat methyliert. Bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens gelingt es, einen Methoxylgehalt von 40–42 % zu erreichen. Um höher zu methylieren

muss die Faserstruktur durch mehrmaliges Umfällen mit Benzin aus Chloroformlösung aufgelöst werden.

Haworth (47) geht von Acetylcellulose aus und arbeitet in Acetonlösungen. Zur Darstellung hochmethylierter Präparate ist aber eine besondere Acetylcellulose erforderlich. Dasselbe Verfahren auf Cellulose übertragen erfordert mehrmaliges Methylieren.

Als Ausgangsmaterial stand mir wasserlösliche Methylcellulose mit 30–32 % Methoxyl zur Verfügung *). Für die Methylierungen 3,5,6 in Tabelle XI wurde sie durch Lösen in Wasser und Zentrifugieren von unlöslichen Fasern befreit. Nach dem Eindampfen der Lösung liessen sich die harten Methylcellulose-klumpen zu einem groben aber gleichmässigen Pulver raspeln. Für die übrigen Versuche wurden die technischen Präparate nicht gereinigt.

Nach einigen tastenden Versuchen erfolgte die Methylierung nach dem Verfahren von Haworth, das aber dem schon methylierten Ausgangsmaterial angepasst wurde. Statt die Methylcellulose aus den Reaktionsmischungen auszufällen, wurden die Lösungen dialysiert und im Vakuum zur Trockne verdampft, und hierauf die Methylcellulose aus Chloroformlösung mit Ligroin gefällt. In Tabelle XI sind die Methylierungsbedingungen, Methoxylgehalt und Viskosität der hergestellten Präparate zusammengestellt. Für die Veresterungsversuche mit Oxalylchlorid wurde nur Präparat 2 benutzt.

---

*) Der Firma Kalle u. Co. A.-G. in Wiesbaden – Bieberich möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Ueberlassung der Präparate bestens danken.

Tabelle XI.

Methylierung. No	Ausgangsmaterial	OCH_3*) % nach Meth.	2gr M.Cell.methyl. mit cm^3 Aceton 50%ig	Dimethylsulfat	NaOH 30%	Prod.Glucrest methyl. OH	Meth. Dauer in std.	η_{sp}/c	Mol. Gew. $K_m = 11.10^{-4}$
1	$2A_{100}$	roh 34,5 $CHCl_3$ Auszug 37,5	140	8,2	19	0,25	40Min.	44,5	40500
2	$2A_{100}$	36,9	140	16,5	38	0,43	1 3/4	22,9	20800
3**)	$1A_{100}$	38,0	140	100	230	0,58	5	21,5	19500
4	$1A_{100}$	38,2	140	33	76	0 60	1 3/4	18,8	17000
5	$2A_{100}$	41,6	140	66	152	0,80	3 1/2	52	47300
6	$2A_{100}$	41,7	140	45	100	0,70	2 1/4	52,6	47900
7	$1A_{100}$	42,0	140	66	152	0,90	3 1/2	17,6	16000

Ausgangsmaterialien

Bezeich.	OCH_3-Gehalt	η_{sp}/c	Mol.Gew. $K_m = 11.10^{-4}$
$1A_{100}$	29,5	57,5	52 300
$2A_{100}$	31,0	52,6	47 900

*) Bezogen auf trockene Methylcellulose.

**) Methylierungstemperatur 45-50° statt 50-55°

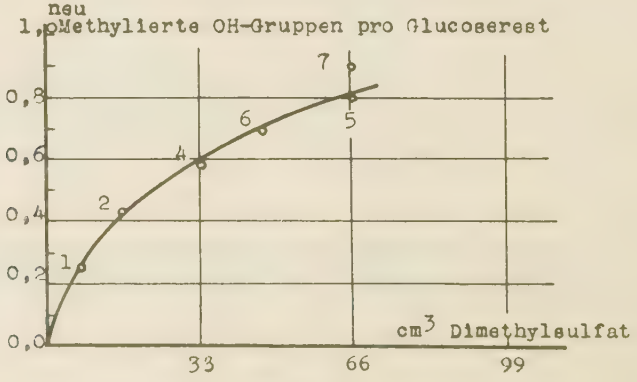


Fig. 11

Als Reaktionsgefäss diente ein 1 Liter - Rundkolben, der mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer versehen war. Mit einem Wasserbade konnte die Temperatur leicht reguliert werden. Je 2 gr. Methylcellulose (mit ca 8 % Wassergehalt) wurden in 70 cm^3 Wasser gelöst und hierauf 70 cm^3 Aceton zugefügt. In dieser Mischung ist sowohl die Methylcellulose als auch das Dimethylsulfat löslich. Während der ganzen Methylierung wurde kräftig gerührt und die Temperatur zwischen 50 und 55 ^{o} gehalten. Dimethylsulfat und Natronlauge wurden alle 20 bis 25 Min. in Portionen von 6,5 bzw. 15 cm^3 zugefügt. Nach etwa 30 Minuten begann Methylcellulose in kleinen Gallertklumpen auszufallen. Mit einigen Versuchen konnte experimentell bestimmt werden, wieviel Dimethylsulfat angewandt werden muss, um die gewünschte Erhöhung des Methoxylgehaltes zu erreichen. Die zugefügten Proben waren immer gleich gross *), so dass sich die Methylierungsdauer nach der Menge Dimethylsulfat richtete. Fig. 12 zeigt die Zahl der Hydroxylgruppen pro Glukoserest die veräthert werden, in Abhängigkeit zur Menge Dimethylsulfat.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die überschüssige Lauge erst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Salzsäure unter Kühlen und Rühren genau neutralisiert. (Kontrolle mit Merck's Universalindikatorpapier). Die Hauptmenge des Acetons wurde hierauf im Vakuum abdesilliert. Ein grosser Teil der Methylcellulose schwamm als kleine Körnchen in der Lösung. War hoch methyliert worden (über 40 %), so schied sich alle Methylcellulose ab. Sie konnte abfiltriert und in wenig Wasser aufgeschwemmt von Salzen durch Dialyse

*) Ausser bei Präparat 2, wo die Portionen halb so gross, die Methylierungsdauer dagegen doppelt so lang waren.

befreit werden. Andernfalls musste die Lösung sammt Niederschlag dialysiert und elektrodialysiert werden (Dauer 2-4 Tage). Die Lösungen wurden hierauf im Vakuum zur Trockne verdampft. Dem lästigen Schäumen von Lösungen wenig methylierter Cellulose konnte durch Zusatz von Amylalkohol und Tetralin abgeholfen werden. Der Destillationskolben war zudem mit einem Schaumfänger versehen. Mit dem Eindampfen ist immer ein Abbau der Methylcellulose verknüpft. Wenn ein solcher vermieden werden soll, müssen die Lösungen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingetrocknet werden.

Die gut getrockneten Filme liessen sich in Chloroform bis auf wenige schlecht methylierte Fasern lösen, die durch Filtrieren mit Glasfilter unter Druck abgetrennt werden konnten. Die Lösungen enthielten meistens ungelöste gallertartige Teilchen, die die Filter nach kurzer Zeit verstopfen. Sie mussten daher nacheinander durch Filter verschiedener Porenweite gepresst werden. (Jenaerfilter G 1 - G 3). Die nur noch schwach getrübten Lösungen wurden bei starkem Rühren in dünnem Strahl in das 12 fache Volumen Ligroin zufliessen gelassen. Augenblicklich fiel die Methylcellulose als faseriges, weisses Produkt aus. In diesem Zustand lässt sie sich viel leichter im Hochvakuum trocknen als in Form von Filmen. Spuren von Amylalkohol und Tetralin, die beim Eindampfen indie Präparate geraten sind, werden durch das Umfällen entfernt.

Der Methoxylgehalt wurde nach der Semi- Mikromethode von F. Vieböck und A. Schwappach (48) bestimmt. Nach F. Neumann (49) wurde die Methylcellulose zuerst eine halbe Stunde zwischen 60 und 80 ° mit Jodwasserstoffsäure aufgeschlossen.

und dann das Methyljodid überdestilliert. Die Analysenresultate fallen leicht zu niedrig aus, wenn nicht besonders darauf Acht gegeben wird, dass ein regelmässiger Gasstrom von 10 Blasen in 12 - 15 Sec. das Absorptionsgefäss durchfliesst. Mit einem Präzisionsquetschhahn zum Regulieren des Kohlendioxyds lässt sich dies leicht durchführen. Testbestimmungen wurden mit Hydrochinondimethyläther und Benzoesäureguajakolester durchgeführt.

Um einen Anhaltspunkt über das Molekulargewicht der Methylcellulosen zu gewinnen, wurden die Viskositäten in Chloroformlösung bestimmt. *) Nach Staudinger ist die K_m-Konstante je nach dem Methoxylgehalt verschieden. Für Methylcellulosen mit 36 - 45,6 % Methoxyl beträgt sie 11.10^{-4} (25). In den 2 letzten Kolonnen der Tabelle XI sind die η_{sp} - Werte und die daraus berechneten Molekulargewichte angegeben. Zur Berechnung der Molekulargewichte der Ausgangsmaterialien die nur in Wasser löslich sind, wurde die K_m-Konstante für wässerige Lösung von Methylcellulose mit ca 30 % Methoxyl zugrunde gelegt. Sie beträgt nach Staudinger ebenfalls 11.10^{-4} **).

Die methylierten Präparate sind zum Teil erheblich abgebaut. Dies hängt, wie oben erwähnt, mit dem verschieden langen Eindampfen der Lösungen zusammen. Methylcellulose 5 & 6 zeigen, dass man auch ohne Abbau methylieren kann, wenn die Methylcelluloselösungen im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet werden.

---

*) Die Messungen wurden in einem Ostwald'schen Viskosimeter durchgeführt, das nach Gesichtspunkten von G.V.Schulz (50) konstruiert worden war.
Durchflusszeit für absolutes Chloroform 94,0 sec bei 20°
Kapillarradius 0,153 mm Kapillarlänge 10,0 cm
Volumen zwischen den Marken 0,522 cm³

**) Wir konnten dies an einer Fraktion der Methylcellulose 1, die sowohl Chloroform als auch wasserlöslich war, bestätigen. $-CHCl_3 = 44,5$ $-H_2O = 45$ Da für beide Lösungsmittel die Werte gleich sind, müssen auch die K_m-Konst. gleich sein.

3.) Die Reinigung der Lösungsmittel, Säurechloride und Basen.

1.) Dioxan. Technisches Dioxan wurde destilliert, dann mit Natrium solange am Rückflusskühler gekocht, bis sich kein Natrium mehr auflöste. Das reine Lösungsmittel konnte vom braunen Schlamm abdestilliert werden.

2.) Chloroform. Nach A. Hantsch und O.K. Hofmann ('51) hergestelltes absolutes Chloroform enthält nach einiger Zeit Phosgen (Geruch!), auch wenn es in braunen Flaschen aufbewahrt wird. Lösungen von Dimethylanilin in solchem Chloroform färben sich bald tiefblauviolett. Dimethylanilin bildet mit Phosgen, neben Mischler'schem Keton, Farbstoffe unbekannter Konstitution, die sich aus den Gallerten nicht mehr auswaschen lassen. Phosgen kann sich ferner mit Methylcellulose zu Kohlensäureestern umsetzen. Daher wurde Chloroform unter Kohlendioxyd destilliert und aufbewahrt. Der braunen Vorratsflasche konnte es durch eine Bürette entnommen werden, ohne dass Luft in das Gefäss dringen konnte. Um die Bildung von Phosgen zu vermeiden, wurden die Lösungen bei der Gelherstellung stets unter Kohlendioxyd und im Dunkeln aufbewahrt.

3.) Dimethylanilin. Ein Merck'sches Präparat "frei von Monomethylanilin" wurde bei 74° und 15 mm Hg destilliert. Das Destillat war farblos.

4.) Chinolin war über Bariumoxyd destilliert. Siedepunkt 111° bei 14 mm Hg. Trotz des Destillierens blieb es schwach gelb gefärbt.

5.) Dimethyl-p-toluidin. (Schuchart) Um allfälliges Monomethyltoluidin zu entfernen, wurde das Präparat mit Acetylchlorid

stehen gelassen. Nach dem Abtreiben des Acetylchlorids im Vakuum, ging die Hauptmenge bei 90° und 12 mm Hg farblos über.

6.) Siliciumtetrachlorid. (Merck) wurde nicht destilliert. Für die Versuche wurde jeweils nur die erforderliche Menge der Ampulle entnommen und diese sofort wieder zugeschmolzen.

7.) Oxalylchlorid. (gekauft) wurde gleich behandelt wie Siliciumtetrachlorid.

8.) Bernsteinsäurechlorid. (gekauft) F.:14°

9.) Glutarsäurechlorid wurde aus Glutarsäure und Thionylchlorid dargestellt. Im Vakuum von 13 mm Hg ging die Hauptmenge zwischen 100,5 und 102,5 ° über.

10.) Sebazinsäurechlorid. Nach E. Waser (52) aus Sebacinsäure und gereinigtem Thionylchlorid dargestellt. Kp_{12} : 172 °.

4.) Ein Extraktionsapparat für Gallerten.

Zerdrückte Gallerten haben die unangenehme Eigenschaft, Filter nach kurzer Zeit zu verstopfen, namentlich wenn sie ziemlich verdünnt sind. Sie lassen sich deshalb nicht im Soxleth extrahieren. In Fig. 12 ist eine Vorrichtung abgebildet, in der Gallerten kontinuierlich gewaschen werden können, wenn die Gelbildende Substanz spezifisch schwerer als das Lösungsmittel ist. Für Gele, deren Dichte geringer ist als diejenige des Waschmittels, könnte die Anordnung leicht abgeändert werden.

Im Kolben A wird mit Hilfe des Luftbades B Lösungsmittel verdampft. Durch das Rohr C und den Kühler D gelangt dieses in das Extraktionsgefäss E. Die Oeffnung bei F dient zum

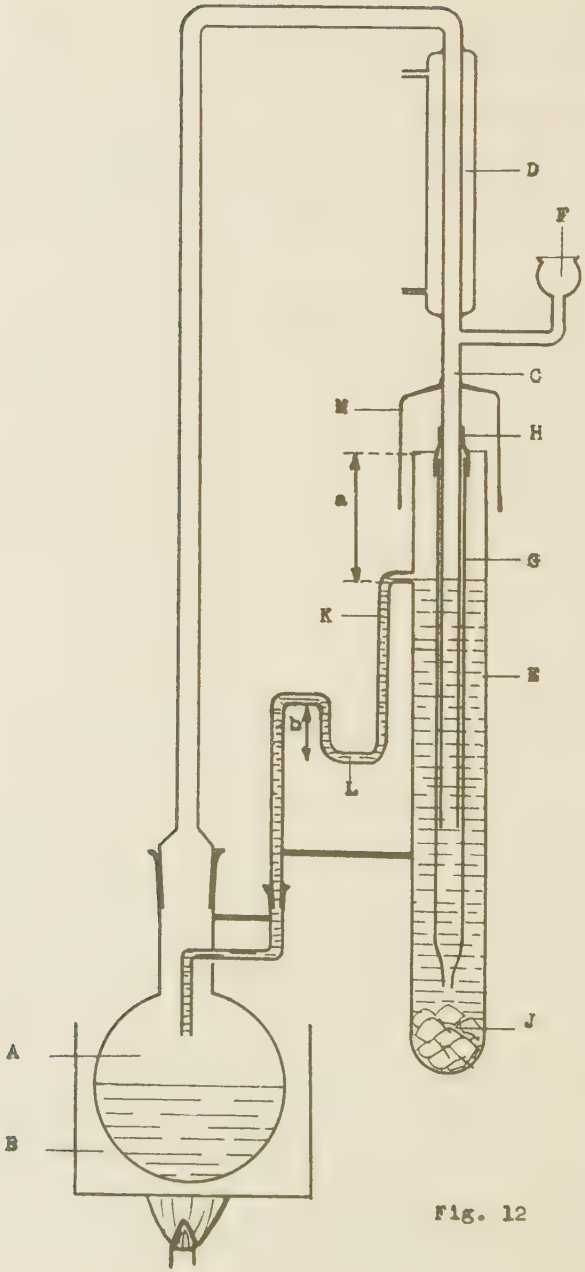


Fig. 12

Druckausgleich. Wenn nötig kann hier auch neues Lösungsmittel zugefügt werden. Das Rohr G, das mit einem Gummischlauch K mit dem Rohr C verbunden ist, kann gehoben oder gesenkt werden, sodass das destillierte Lösungsmittel immer unmittelbar über der Gallerte I austreten kann, unabhängig davon, wieviel Gel sich im Gefäss E befindet. Durch K fliesst das Extrakt in den Kolben A zurück. Der Bogen L der stets mit Lösungsmittel angefüllt ist, verhindert, dass Losungsmitteldampf direkt in das Extraktionsgefäss dringt. Damit die Flüssigkeit aus E kontinuierlich abfliessen kann, muss die Strecke a grösser als b sein. Die Kappe M schützt die Lösung vor Staub.

Die Methylcellulosen wurden mit Methanol extrahiert, dem zuweilen etwas Chloroform zugefügt wurde. Solange man nicht zu rasch destilliert, bleiben die Gelstücke am Boden des Extraktionsgefässes liegen. Bei verdünnten Gelen (10 mgr. Methylcellulose pro 1 cm^3) dagegen wurden Gelklumpen unter 1 mm Durchmesser wegen des zu geringen Dichteunterschiedes zum Lösungsmittel leicht fortgeschwemmt. Diese Gallerten mussten deshalb diskontinuierlich gewaschen werden, indem sie in einem Messzylinder mit Methanol verrührt wurden. Etwa alle 4 Stunden wurde mit Rühren aufgehört und das Gel während mehrerer Stunden sich absetzen gelassen. Nach dem Absaugen der klaren, überstehenden Lösung, wurde neues Waschmittel zugefügt, und so fortgefahren, bis keine niedermolekularen Anteile im Extrakt nachzuweisen waren.

5.) Die Bestimmung der Oxalsäure in den Gelen.

Ca 50 mgr. der eingetrockneten Gallerten werden in kleine Reagensgläser mit eingeschliffenem Stopfen eingewogen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Gewichtsabnahme lässt sich die genaue Menge der absolut trockenen Gallerte bestimmen. Nachdem man die Proben mit 0,55 cm^3 HCl (1,19)p.a.) versetzt hat, lässt man sie 24 Stunden stehen. In dieser Zeit löst sich die Methylcellulose auf. Die schwach braun gefärbten Lösungen werden nun mit ca 0,5 cm^3 Wasser verdünnt, und in ein Becherglas von 25 cm^3 filtriert. Nach dem Auswaschen des Reagensglases und des Filters beträgt das Volumen der Lösung etwa 5 cm^3. Um die Säure abzustumpfen, fügt man 0,5 gr. kristallisiertes Natriumacetat (p.a.) hinzu. Die Oxalsäure wird hierauf in der Siedehitze mit 1 cm^3 gesättigter Calciumchloridlösung gefällt. Nach dem Abkühlen giesst man Alkohol hinzu, bis das Volumen 25 cm^3 beträgt *) und lässt mindestens 12 Stunden stehen, damit sich das Calciumsalz quantitativ ausscheiden und absetzen kann. Die überstehende klare Lösung wird mit einem Filterstäbchen abgesaugt **) und der Niederschlag dreimal mit Alkohol dekantiert. Das Becherglas mit dem Niederschlag und das Filterstäbchen bringt man in eine Trockenpistole die mit Wasserdampf geheizt werden kann. Durch die Trockenpistole saugt man staubfreie Luft, sodass sie durch das Becherglas und das Filterstäbchen streicht. Dadurch, dass man die Luft durch eine feine Kapillare eintreten lässt, entsteht in der Trockenpistole ein Unterdruck. Nach zweistündigem Trocknen ist aller Alkohl verdampft.

*) Durch Alkohlzusatz wird die Löslichkeit des Calciumoxalates derart vermindert, dass sie vernachlässigt werden darf.

**) Als Filtermasse wurde Goochtiegelasbest verwendet. Filtrieren mit Papierfilter hat sich nicht bewährt.

Der Niederschlag im Becherglas und am Filterstäbchen wird nach dem Trocknen mit 3 % iger heisser Salzsäure gelöst und mit dem 3-4 fachen Volumen Wasser in ein Erlenmeyerkölbchen von 100 cm^3 gespült. Das Lösungsvolumen beträgt nun ca 30 cm^3. Bei der nachfolgenden Titration darf die HCl-Konzentration 1 % nicht übersteigen, da sonst Kaliumpermanganat durch HCl reduziert wird (53). Zum Titrieren wird die Lösung zum Sieden erhitzt und dann mit n/100 Kaliumpermanganatlösung titriert, die man aus einer in 0,05 cm^3 geteilten Bürette tropfenweise zufügt. Vor der Zugabe eines neuen Tropfens Permanganatlösung wird jeweils gewartet, bis sich die Lösung entfärbt hat. Den Endpunkt der Titration erkennt man an der ersten Rosafärbung, die mehrere Minuten bestehen bleibt und die im auffallenden Licht bei weissem Hintergrund wahrgenommen wird. Es empfiehlt sich die Permanganatlösung bei denselben Bedingungen mit reiner kristallisierter Oxalsäure, die in 1 % iger Salzsäure gelöst wurde, einzustellen.

Um zu prüfen, ob Methylcellulose die Oxalsäurebestimmung stört, wurden Mischungen von Methylcellulose und bekannten Mengen Oxalsäure nach obiger Vorschrift analysiert. Die Resultate sind in Tabelle XII zusammengestellt.

Tabelle XII.

Einwagen mgr $(COOH)_2 2H_2O$	gefunden mgr. $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	Fehler in %
7,83	7,75	- 1,0
6,02	5,98	- 0,8
6,33	6,31	- 0,3
3,85	3,90	1,3
6,39	6,39	0,0
5,74	5,62	- 2,1

Daraus geht hervor, dass die Methylcellulose und der Abbau mit Salzsäure die Bestimmung offenbar nicht stört. Aus der Versuchs-

reihe kann die Genauigkeit der Bestimmung abgeschätzt werden. Sieht man von der letzten Bestimmung in Tabelle XII ab, so beträgt der maximale Fehler ± 1 % der eingewogenen Oxalsäure. Bei den Analysen der Gallerten war die Streuung der Doppelbestimmungen wesentlich geringer (vgl. s. 67).

Nach Angaben von Flaschenträger und Müller (54) soll freie Oxalsäure nach 14 Stunden schon bei Zimmertemperatur von konzentrierter Mineralsäure zerstört werden. Dies würde heissen, dass beim Abbau der Methylcellulose auch die Oxalsäure gespalten würde. Um dies nachzuprüfen, habe ich einige mgr. Oxalsäure verschieden lang mit konzentrierter Salzsäure stehen gelassen und nach dem Verdünnen titriert. In allen Fällen wurde die gesammte eingewogene Oxalsäure wiedergefunden. (vgl. Tabelle XIII). Die Ester dürfen demnach mit konzentrierter Salzsäure abgebaut werden, ohne dass dabei eine Zersetzung der Oxalsäure zu befürchten ist.

Tabelle XIII.

$(COOH)_2.2H_2O$ eingewogen mgr.	Mit konz. HCl stehen gelassen in Stunden	Titrimetrisch wiedergefunden mgr.
11,78	18	11,78
13,46	46	13,45
7,09	94	7,08

Literaturverzeichnis

1 H.Freundlich - Kapillarchemie Bd.I S.4

2 H.Staudinger - Die hochmolekularen organischen Verbindungen Springer Berlin 1932

3 Pauli u. Mitarbeiter - Arbeiten über die elektrochemische Konstitution der Sole. - Koll.Z

4 H.Staudinger - Ueber die Einteilung der Kolloide - Ber.68 1682

5 J.Runnström - Die physikalisch-chemischen Grundlegen der Protoplasmastruktur und des Stoffwechsels. - Fortschritte der Zoologie n.F. Bd.II 1937.

6 R.Nielson u.F.Alm - Zur Kenntnis der alkoholischen Gärung in dem intakten Fermentsystemder Hefezellen und in desorganisierten Zymasesystemen. I,II. - Biochem.Z 286 254, 373.

7 H.A.Krebs - Urea formation in the animal body. - Erg.d.Enzymforschung 3 247.

8 H.Staudinger u.W.Heuer- Z.phys.chem. A 171 129.

9 H.Staudinger u.E.Husemann - Ber.68 1633

10 G.V.Schulz - Z.phys.chem. 158 237.

11 H.Staudinger u.E.Husemann - Ber,68 1648 67 1164.

12 K.H.Meyer u.H.Mark - Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe- Leipzig 1930.

13 R.H.Kienle - Ind.eng.chem.22 590 (1930) ; J.Soc.Chem.Ind. 55 228T (1936)- R.H.Kienle u.P.F.Schlingman Ind.eng.chem.25 971 1933

14 R.H.Kienle u.A.G.Hovey - Am.Soc. 51 518

15 E.Heymann - The Sol-Gel-Transformation- Actualités scientifiques et industrielles S.8

16 H.Freundlich- Kapillarchemie II 546

17 K.H.Meyer u. H.Mark - Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe Leipzig 1930

18 O.Gerngross,K.Herrmann ,O.Gerngross,K.Herrmann u.Lindenmann - Koll.Z. 60 276
K.Herrmann ,O.Gerngross u.Abitz - Z.phys.chem. B 10 371.

19 P.H.Hermans u. A.J.Leeuw - Koll.Z. 81 300; 82 57
P.H.Hermans - Koll.Z . 81. 143 ;83 71

20 F.Breuer,O.Kratky, G.Saito - Koll.Z. 80 139
O.Kratky, P.Platzeck - Koll.Z. 84 268
O.Kratky- Koll.Z.64 213; 68 347 ; 70 14 ; 84 149.
u.

21 D.Bleicher u. F.Krause-Z.angew. Chemie 51 331

22 E.Konrad,O.Bächle u.R.Signer - A.474 276
R.Signer u. H.Gross - A. 488 56 ; 499 158

23 Bragg - Structure of Silicate . Leipzig 1930

24 R.Houwink- Elasticity,Plasticity and structure of matter. Cambridge 1937 . - Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur und Kunstharzen Leipzig 1934.

25 H.Staudinger u. F.Reinecke - A.535 47

26 R.Signer u. P.v.Tavel - Helv. 21 535

27 J.M.Burgers - Second Report on Viscosity and Plasticity Verhandel.Akad.Wetenschappen Amsterdam s.114 Amsterdam 1937.

28 G.V.Schulz - Z.el.chem. 44 103

29 C.F.Cross, E.J.Bevan,J.F.Briggs Ber.38 1859, 3531
Traube, Blaser,Grunert - Ber 61 754

30 E.Heuser, F,Schneider - Ber. 57 1389

31 G.v.Frank u.W.Caro - Ber. 63 1532

32 J.F.Briggs - J.chem.Soc.Ind. 31 520

33 Levey - J.Ind.eng.chem. 12 743

34 P.Karrer - Helv. 5 862 6 822

35 Grün u. Wittka - Z.angew-Chem. 34 645

36 Einhorn u. Hollandt A. 301 96

37 Vgl.31. Diss. W.Caro Ueber Oxalsäureester der Cellulose Berlin 1931.

38 H.Staudinger, Stockmann - Ber. 42 3489

39 Houben-Weyll - Methoden der organischen Chemie

40 W.Hückel - Theoretische Grundlagen der org.Chemie Bd.II 1931 S. 225

41 Abbot ,Mc Kenzie, Koss - Ber.71 16

42 Anschütz A.254 1

43 E.Knoevenagel,K.König - Cellulosechemie 3 113

44 C.F.Cross, E.J.Bevan, J.F.Briggs Ber.38 1859, 3531

45 R.Signer u. J.Liechti - Helv. 21 530

46 K.Hess, G.Abel, W.Schön u. W.Komarewsky. - Cell.-chemie 1669 . K.Hess. W.Weltien A.442 54

47 W.N. Haworth - J.chim. Soc. 1931 821

48 F.Vieböck u. A. Schwappach Ber. 63 2821

49 F.Neumann Ber. 70 734

50 G.V.Schulz Z.el.Chem. 43 479

51 A.Hantsch u. O.K.Hofmann Ber. 44 1777

52 E.Waser - Helv. 8 124 . C.Nägeli, P, Lendorff - Helv. 15 53.

53 J.M.Kolthoff. Z.anal.Chem. 64 205

54 Flaschenträger u. Müller Z.phisiol. Chem.251 52

Lebenslauf

Ich wurde am 26. März 1911 in Bern geboren. Mein Heimatort ist Bern. Daselbst habe ich alle Klassen des Freien Gymnasiums besucht und 1930 das Maturitätsexamen Typus C (Realabteilung) bestanden. Anschließend studierte ich Chemie an der Universität Bern, und zwar von 1930—1933 anorganische Chemie bei Herrn Prof. V. Kohlschütter, ab 1933 organische Chemie. Seit 1934 bin ich Assistent am organisch-chemischen Institut, zuerst bei Herrn Prof. Ephraim, hierauf bei Herrn Prof. Signer, unter dessen Leitung ich meine Dissertation ausführte.

Im Militärdienst bin ich Oberleutnant in einer Telegraphenkompagnie.

Photomechanische Reproduktion Schüler A. G. Biel - 1939